

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SEANCE DU LUNDI 1^{er} MARS 1937.

PRÉSIDENCE DE M. EMMANUEL LECLAINCHE.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉTÉORITES. — *Sur une chute de météorite pierreuse en Nouvelle-Calédonie, survenue le 15 juillet 1936.* Note de M. ALFRED LACROIX.

Le 15 juillet 1936, à 16^h30^m, a eu lieu en Nouvelle-Calédonie une chute de météorite, la première qui, semble-t-il, ait été observée dans une des petites îles de l'Océan Pacifique.

Le point précis de chute se trouve aux environs de Nassirah, dans la cascade située au bas du col de Khuen-Thio, à environ 15^{km} au nord de Bouloupari, localité elle-même distante de Nouméa d'environ 85^{km} (direction Nord-Ouest).

M. Siadoux, gouverneur de la colonie, qui m'a fourni ces renseignements, y a joint deux fragments conservés dans la collection du Muséum. L'un d'eux, pesant 323^g, est entouré d'une croûte noire intacte, sauf sur une cassure fraîche; il paraît représenter à peu près les deux tiers de la pierre; celle-ci, de forme irrégulière, porte de nombreux piéroglyphes peu profonds; le second échantillon, du poids de 19^g, provient probablement d'un des angles de la partie disparue de la même pierre; il est, lui aussi, en partie recouvert de sa croûte.

Cette météorite est une chondrite à cassure grise, renfermant de petits chondres d'un gris noir, solidement encastés dans une masse tufacée. Elle prend bien le poli, elle est traversée par quelques veinules noires filiformes.

La densité, prise dans le vide, est de 3,678. Les mesures, faites sur une surface polie par M. Jouravsky, à l'aide de la platine de Shand, ont donné la composition moyenne suivante pour les minéraux métalliques :

12,6 pour 100 de fer nickelé, 3,9 pour 100 de pyrrhotite; ces minéraux étant très inégalement répartis dans la pierre, ces nombres ne sont qu'approximatifs. La masse principale du fer est constituée par la kamacite attaquable par l'acide picrique, son contact avec les silicates est constitué par une zone étroite de ténite.

L'examen microscopique met en évidence l'abondance de chondres très variés de structure et de composition quantitative, parmi lesquels abondent ceux formés par les prismes de bronzite, souvent accompagnés de clinobronzite. A côté des types habituels de chondres, je signalerai un cas exceptionnel de forme ovoïde, constitué par de nombreuses plages allongées de bronzite à dispositions imparfaitement parallèles, dont l'ensemble possède un curieux aspect moiré. Ce chondre est bordé par une zone de très petits grains du même minéral, paraissant résulter d'une recristallisation. Une fine enveloppe de fer nickelé enrobe ce chondre.

Il n'existe pas de feldspath, mais il faut signaler quelques larges plages de *merrillite* assez limpide, moulant tous les minéraux silicatés.

Cette météorite est à rapporter au groupe des chondrites pliosidérifères, à la limite des miosidérifères.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'approximation des nombres réels par les nombres rationnels.* Note de M. ÉMILE BOREL.

Soit p/q un nombre rationnel compris entre 0 et 1 et $\varphi(q)$ une fonction positive croissante de q . Il est évident que, si la série

$$(1) \quad \sum \frac{1}{\varphi(q)}$$

est convergente, la longueur totale des intervalles

$$(2) \quad \frac{p}{q} - \frac{1}{q\varphi(q)}, \quad \frac{p}{q} + \frac{1}{q\varphi(q)}$$

est finie. L'ensemble E des nombres qui appartiennent à une infinité de ces intervalles est donc de mesure nulle. On déduit d'ailleurs facilement de la théorie des fractions continues que, quelle que soit la fonction $\varphi(q)$, l'ensemble E n'est pas dénombrable.

Supposons maintenant la fonction $\varphi(q)$ telle que la série (1) soit divergente. La longueur totale des intervalles (2) est alors infinie, et rien ne

s'oppose à ce que l'ensemble E ait une mesure finie ou même égale à l'unité.

On peut effectivement démontrer que la mesure de E est égale à 1 en utilisant des résultats sur les fractions continues qui se déduisent de la théorie des probabilités dénombrables et qui ont été récemment précisés par MM. Khintchine et Paul Lévy (1).

Si P_n/Q_n désigne la $n^{\text{ième}}$ réduite du développement en fraction continue, d'un nombre x compris entre 0 et 1 dont a_n est le $n^{\text{ième}}$ quotient incomplet, on peut affirmer, que, sauf si x appartient un certain ensemble de mesure nulle, Q_n est compris entre a^n et b^n , a et b étant deux constantes; la valeur de $\log Q_n$ est donc comprise entre $a'n$ et $b'n$; d'autre part, la différence $P_n/Q_n - x$ est inférieure à $1/a_n Q_n^2$. Mais l'on sait que, si la série

$$(3) \quad \sum \frac{1}{\theta(n)}$$

est divergente, il existe une infinité de valeurs de n pour lesquelles a_n est supérieur à $\theta(\alpha n)$, quelle que soit la constante α ; x est donc compris dans une infinité d'intervalles de la forme

$$\frac{P_n}{Q_n} - \frac{1}{Q_2^n \theta(\log Q_n)} \quad \text{et} \quad \frac{P_n}{Q_n} + \frac{1}{Q_2^n \theta(\log Q_n)}.$$

Il suffit de remarquer que, si l'on pose

$$\varphi(q) = q^{\theta(\log q)},$$

la série (1) est convergente ou divergente en même temps que la série (3) pour arriver à la conclusion énoncée.

On peut observer que, si l'on donne une infinité énumérable de points u_n denses sur le segment 0-1, et si l'on entoure chacun de ces points d'un intervalle de longueur $2v_n$, $(u_n - v_n, u_n + v_n)$, la divergence de la série $\sum v_n$ n'est pas incompatible avec le fait que l'ensemble E des points appartenant à une infinité de ces intervalles serait de mesure inférieure à 1 ou même de mesure nulle. La conclusion à laquelle nous arrivons lorsque les nombres u_n sont les nombres rationnels et les intervalles v_n de la forme particulière (2) n'en est que plus remarquable.

(1) PAUL LÉVY, *Théorie de l'addition des variables aléatoires* (Collection des monographies des probabilités, fasc. I, Chap. XI, Paris, 1937).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Équations et systèmes d'équations où figurent des valeurs principales d'intégrales.* Note (1) de M. **GEORGES GIRAUD**.

Considérons un système de p équations linéaires à p fonctions inconnues de m variables

$$(1) \quad \Sigma_{\beta} \left[g_{\alpha, \beta}(X) u_{\beta}(X) - \lambda \int_{\mathcal{V}}^{(m)} G_{\alpha, \beta}(X, A) u_{\beta}(A) dV_A \right] = f_{\alpha}(X) \\ (\alpha, \beta = 1, \dots, p);$$

la variété \mathcal{V} et les noyaux $G_{\alpha, \beta}$, qui sont des noyaux d'intégrales principales, remplissent par hypothèse les conditions énoncées dans un travail antérieur (2), et les intégrales principales sont définies comme dans le même travail; les fonctions données $g_{\alpha, \beta}$ et f_{α} doivent remplir des conditions de Lipschitz (l'exposant de ces conditions n'étant pas nécessairement un); λ est un paramètre complexe. Des résultats déjà annoncés, relatifs au cas particulier d'une seule équation (3), fournissent un moyen de reconnaître des cas où il existe des noyaux $H_{\alpha, \beta}(X, A; \lambda)$ d'intégrales principales, et des fonctions $h_{\alpha, \beta}(X; \lambda)$ qui remplissent par rapport à X des conditions de Lipschitz, tels que toute solution de (1) satisfasse à p équations

$$(2) \quad u_{\alpha}(X) - \lambda \Sigma_{\beta} \int_{\mathcal{V}}^{(m)} K_{\alpha, \beta}(X, A; \lambda) u_{\beta}(A) dV_A \\ = \Sigma_{\beta} \left[h_{\alpha, \beta}(X; \lambda) f_{\beta}(X) + \lambda \int_{\mathcal{V}}^{(m)} H_{\alpha, \beta}(X, A; \lambda) f_{\beta}(A) dV_A \right],$$

auxquelles la théorie de Fredholm soit applicable (les noyaux $K_{\alpha, \beta}$ doivent donc être sommables). Les fonctions TJ des notes citées sont remplacées ici par une matrice $TG(X, Y; \lambda)$, qui dépend d'un point X de \mathcal{V} , d'un point Y de la variété $y_1^2 + \dots + y_m^2 = 1$, située dans un espace euclidien à m dimensions, et du paramètre λ ; la loi de formation de TG est évidente.

(1) Séance du 22 février 1937.

(2) *Ann. scient. Ec. norm. sup.*, 51, 1934, p. 251 à 372, spécialement Chap. I. Voir aussi *ibid.*, 53, 1936, p. 1 à 40.

(3) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 2124 à 2127, et 203, 1936, p. 292 à 294; ces Notes ne s'occupaient pas du cas d'une seule variable, mais le procédé s'y adapte. Voir aussi S. MICHLIN, *Équations intégrales singulières à deux variables indépendantes* (*Recueil Math.*, Moscou, nouvelle série, 1, 1936, p. 535 à 552).

Pour les valeurs de λ telles que le déterminant de TG s'annule pour au moins un système de points (X, Y) , le système des fonctions $h_{\alpha,\beta}$ et $H_{\alpha,\beta}$ n'existe pas; soit C cet ensemble de valeurs de λ . Il y a lieu de considérer la valeur $\lambda = \infty$: cette valeur fait partie de C quand, après avoir divisé par λ les éléments de TG et avoir remplacé λ par l'infini, le nouveau déterminant s'annule pour au moins un système de points (X, Y) ; dans le cas contraire, l'infini ne fait pas partie de C, et les considérations suivantes s'étendent aux équations

$$(3) \quad \sum_{\beta} \int_{\mathfrak{V}}^{(m)} G_{\alpha,\beta}(X, A) u_{\beta}(A) dV_A = f_{\alpha}(X).$$

Soit E l'ensemble complémentaire de C; s'il n'est pas vide, il peut être constitué soit par un seul domaine (c'est-à-dire, l'ensemble ouvert E peut être linéairement connexe), soit par un ensemble de domaines. Soit D un domaine contenu dans E.

Moyennant une hypothèse complémentaire quand m est ≥ 3 , les $h_{\alpha,\beta}$ et les $H_{\alpha,\beta}$ existent quand λ varie dans D; les $h_{\alpha,\beta}$ et les parties positivement homogènes et d'ordre $-m$ des $H_{\alpha,\beta}$ sont entièrement déterminés et holomorphes par rapport à λ . Le changement d'inconnues

$$(4) \quad u_{\alpha}(X) = \sum_{\beta} \left[h_{\alpha,\beta}(X; \lambda) \omega_{\beta}(X) + \lambda \int_{\mathfrak{V}}^{(m)} H_{\alpha,\beta}(X, A; \lambda) \omega_{\beta}(A) dV_A \right]$$

fournit un autre système d'équations de Fredholm, dont toute solution satisfait à (1). Si D contient le point *zéro*, des théorèmes analogues à ceux de Fredholm sont valables pour (1) dans D. Des circonstances plus variées se présentent quand D ne contient pas le point *zéro* (si le déterminant des $g_{\alpha,\beta}$ s'annule en au moins un point X, le point *zéro* appartient à C, mais il se peut que E ne soit pas vide).

Il se peut que le système homogène qui correspond à (1) ait des solutions autres que zéro, quel que soit λ dans D. De plus, le nombre des solutions linéairement indépendantes n'est pas nécessairement le même pour le système (1) homogène ($f_1 = \dots = f_p = 0$) que pour le système homogène associé

$$(5) \quad \sum_{\beta} \left[g_{\beta,\alpha}(X) v_{\beta}(X) - \lambda \int_{\mathfrak{V}}^{(m)} G_{\beta,\alpha}(A, X) v_{\beta}(A) dV_A \right] = 0.$$

On démontre cependant les propriétés suivantes :

Pour que le système (1) soit compatible, il faut et il suffit qu'on ait

$$(6) \quad \sum_{\alpha} \int_{\mathfrak{V}}^{(m)} f_{\alpha} v_{\alpha} dV = 0$$

toutes les fois que (v_1, \dots, v_p) est solution de (5).

La différence entre les nombres des solutions linéairement indépendantes pour les deux systèmes homogènes est constante dans D.

La démonstration conduit à la notion d'opération résolvente au sens élargi. Une telle opération s'obtient en remplaçant les $H_{\alpha,\beta}$ par certaines fonctions $N_{\alpha,\beta}$ de façon à avoir

$$\lambda K_{\alpha,\beta}(X, A; \lambda) = \sum_{\mu} \varphi_{\mu,\alpha}(X; \lambda) \varphi_{\mu,\beta}(A; \lambda),$$

où l'ensemble des systèmes $(\varphi_{\mu,1}, \dots, \varphi_{\mu,p})$ est orthogonal et normal, et constitue un ensemble complet de solutions linéairement indépendantes du système (1) homogène; les $N_{\alpha,\beta}$ jouent un rôle semblable pour le système (5), et ils possèdent d'autres propriétés qui les déterminent complètement. Une telle opération résolvente est relative à tout point de D en dehors de certains points isolés; les $N_{\alpha,\beta}$ correspondants sont méromorphes, et, quand λ n'est pas égal à un pôle, les deux systèmes homogènes ont des nombres constants de solutions linéairement indépendantes; si λ est égal à un pôle, les nombres de ces solutions sont plus grands. En particulier, si, pour un point particulier de D, les deux systèmes homogènes n'ont que la solution zéro, des théorèmes semblables à ceux de Fredholm sont valables dans D; il en est notamment ainsi, quand D contient le point zéro.

On connaît des problèmes, relatifs à des équations aux dérivées partielles du type elliptique, qui se résolvent au moyen d'équations à intégrales principales [travaux cités dans la note ⁽²⁾]. Si l'équation du type elliptique comporte deux variables indépendantes, l'équation à intégrale principale n'en comporte qu'une, et la présente théorie s'y applique même quand la direction choisie en chaque point de la frontière est parfois tangente à cette frontière ⁽³⁾. On rencontre ainsi les circonstances nouvelles mentionnées ici ⁽⁴⁾.

Les systèmes de plusieurs équations ont aussi des applications ⁽⁵⁾.

THERMODYNAMIQUE EXPÉRIMENTALE. — La courbe des densités et le diamètre rectiligne du krypton. Note de MM. **ÉMILE MATHIAS, CLAUDE-AUGUSTE CROMMELIN et J.-J. MEIUIZEN.**

1. Cette étude fait suite à des travaux sur les courbes des densités et les diamètres rectilignes de l'oxygène, de l'argon, de l'azote, de l'hydrogène,

⁽¹⁾ Les résultats annoncés précédemment (*Comptes rendus*, 191, 1930, p. 244 à 246 et 478 à 480) ne s'appliquent que lorsque la fonction alors désignée par $h(t)$ ne peut s'annuler.

⁽²⁾ ALFRED LIÉNARD, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 320 à 322.

⁽³⁾ N. A. SLOSKE, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 487 à 489.

du néon, de l'hélium, de l'éthylène et de l'oxyde de carbone, successivement présentés à l'Académie et qui, tous, ont été exécutés au Laboratoire Kamerlingh Onnes de Leyde comme les recherches actuelles.

Le krypton nous fut fourni par M. Georges Claude, et nous en avons déterminé les différentes grandeurs thermodynamiques (courbe des densités, pression de la vapeur saturée, isothermes à toute une série de températures et de pressions, constantes critiques, triple point, etc.).

Le gaz primitif, n'étant pas dans l'état de pureté qu'exigent des déterminations précises, devait être purifié rigoureusement. Pour la purification préliminaire, nous avons fait usage d'un appareil dans lequel le gaz est mis en circulation lente au moyen d'une pompe spéciale et solidifié, dans un tube de verre spiral refroidi à -208°C. par l'oxygène liquide, afin de pouvoir aspirer les gaz plus volatils que le krypton, et après à 183°C. (toujours dans l'oxygène liquide), température où le krypton peut être aspiré, tandis que les gaz moins volatils que lui restent solidifiés dans la spirale.

Ce gaz, purifié ainsi, fut soumis à une rectification à l'aide d'un appareil décrit par MM. Van Dijk, Mazur et Keesom, qui en a augmenté légèrement la pureté.

2. Les appareils utilisés pour les mesures de deux sortes de densités étaient à peu près les mêmes que dans nos recherches antérieures, auxquelles nous renvoyons pour les questions de détail. Seul, l'appareil destiné à régler la température des bains d'eau entourant le voluménomètre et le manomètre était remplacé par un thermostat électrique.

Les températures dans le cryostat, obtenues avec des bains d'éthylène et de chlorure de méthyle liquides, furent réglées et mesurées par deux thermomètres, à résistance de platine, comparés au thermomètre à l'hélium. Les températures sont données en degrés Kelvin, conformément à l'échelle 1936 ⁽¹⁾.

3. Le résultat de nos mesures est contenu dans le tableau ci-après. Les densités ont été calculées en admettant, pour le poids d'un litre de krypton dans les conditions normales, le nombre $3^{\text{s}}, 743$ de Heuse et Otto ⁽²⁾.

⁽¹⁾ W. H. KEESOM, *Comm. Leiden, Suppl.*, n° 80a, Rapp. n° 5 du Lab. Kamerlingh Onnes, VII^e Congrès Int. du Froid, La Haye, 1936, p. 25.

⁽²⁾ *Phys. Z.*, 35, 1934, p. 57.

$t^{\circ}\text{C.}$	$T^{\circ}\text{K.}$	δ_1	δ_2	ν (obs.)	ν (calc.)	γ (obs.) - γ (calc.)	
						absolue.	millièmes.
- 64,94...	208,20	1,1926	0,6467	0,9196	0,9125	+0,0071	+8
- 67,15...	205,99	1,3171	0,5404	0,9287	0,9200	+	87
- 71,24...	201,90	1,4590	0,4217	0,9403	0,9339	+	64
- 73,51...	199,63	1,5161	0,3774	0,9467	0,9414	+	53
- 79,55...	193,59	1,6379	0,2903	0,9641	0,9618	+	23
- 84,76...	188,38	1,7255	0,23500	0,9803	0,9794	+	9
- 92,32...	180,82	1,8338	0,17576	1,0048	1,0050	-	2
- 102,22...	170,92	1,9674	0,12014	1,0388	1,0384	+	4
- 109,46...	163,68	2,0350	0,09004	1,0625	1,0629	-	4
- 119,81...	153,33	2,1363	0,05774	1,0970	1,0978	-	7
- 129,11...	144,03	2,2202	0,03739	1,1288	1,1292	-	4
- 139,02...	134,12	2,3048	0,02196*	1,1630	1,1627	+	3
- 147,18...	125,96	2,3707	0,01333*	1,1920	1,1902	+	18

(*) Densité de vapeur saturée calculée à l'aide de l'équation d'état.

4. Les valeurs calculées de l'ordonnée γ du diamètre rectiligne sont données par la formule

$$\gamma \text{ (calc.)} = 1,6156 - 0,003377 T.$$

Le coefficient angulaire du diamètre rectiligne est donc

$$\alpha = -0,003377.$$

A la température critique absolue, $T_c = 209^{\circ},39$, le diamètre rectiligne donne pour la densité critique

$$\Delta = 0,9085.$$

Le coefficient critique est

$$K = \frac{82,04}{M} \frac{\Delta T_c}{p_c} \simeq 3,443,$$

où $M = 23,66$ est le poids moléculaire, $T_c = 209^{\circ},39$ est la température critique absolue, $p_c = 54^{\text{atm}}, 108$ est la pression critique.

A l'exception de l'éthylène, c'est le plus grand des coefficients K des neuf gaz étudiés par nous à Leyde.

6. Les déviations de la tête du diamètre *rectiligne* par rapport au diamètre *réel* ont le caractère systématique rencontré déjà chez l'argon, le néon, l'éthylène et l'oxyde de carbone. Le diamètre *réel* du krypton est donc, pour les températures comprises entre le point critique et 190° absolus environ, *au-dessus du diamètre rectiligne* et par suite légèrement convexe par rapport à l'axe des températures.

Aux températures du domaine liquide inférieures à 190° absolus, les différences d'ordonnées avec le diamètre *rectiligne* restant de l'ordre des millièmes ou plus faibles.

Dans les limites de ce qui précède, on peut dire que le krypton obéit sensiblement à la loi du diamètre rectiligne.

PROTISTOLOGIE. — *Un nouvel élément de la structure des Sporozoaires : l'argyrome.* Note de M. ÉDOUARD CHATTON.

Bruno Klein ⁽¹⁾ a mis en évidence, à la surface de divers Ciliés, un système de lignes argyrophiles (*Silberliniensystem*) le plus souvent anastomosées en réseau, qui investissent généralement les grains basaux des cils et des trichocystes, et que Klein considère comme la matière première de leur formation, en même temps que comme un appareil de corrélation des mouvements ciliaires. Von Gelei en fait des sortes de fibres nerveuses qu'il appelle neuronèmes.

Chatton et Brachon ⁽²⁾ différencient foncièrement ce système argyrophile de l'appareil ciliaire, complètement négligé par Klein et von Gelei, et formé de *cinéties* ou chaînes de cinétosomes unis par un cinétodesme. Chatton et Lwoff ⁽³⁾ appellent *cinétome* l'ensemble des cinéties, dont la topographie est beaucoup plus simple que celle du système argyrophile qu'ils nomment *argyrome*. Ils insistent sur ce que l'existence de celui-ci est loin d'être générale (par exemple Apostomes).

Klein ⁽⁴⁾ retrouve des lignes argyrophiles chez les Volvocinées, et Jirovec ^(5,6,7) chez les Eugléniens, le *Trypanosoma rotatorium* et chez la *Pyrsonympha* parmi les Hypermastigines. Mais ces dernières sont manifestement les flagelles récurrents le long du corps. Celles des Eugléniens et celles du *Trypanosoma rotatorium* correspondent à la striation superficielle, bien visible *in vivo*, de ces Flagellés. Celles des Volvocinées sont en partie extracellulaires. Aucune de ces formations ne me semble identifiable à

(1) *Zool. Anz.*, 17, 1926, p. 417 et *Arch. f. Protist.*, 38, 1927, p. 55.

(2) *Comptes rendus Soc. Biol.*, 118, 1935, p. 399-402.

(3) *Comptes rendus Soc. Biol.*, 118, 1935, p. 1068-1070.

(4) *Arch. f. Protist.*, 72, 1930, p. 404-419.

(5) *Arch. f. Protist.*, 68, 1929, p. 209-214, pl. 4.

(6) *Arch. f. Protist.*, 73, 1931, p. 47-55, pl. 4.

(7) *Arch. f. Protist.*, 81, 1933, p. 195-200.

l'argyrome des Ciliés. Il en est par contre tout autrement du réseau à mailles très régulières que, simultanément, Chatton et Hovasse ⁽⁸⁾ et B. Biecheler ⁽⁹⁾ ont mis en évidence chez les Dinoflagellés nus (*Polykrikos*, *Gyrodinium*). Ciliés et Dinoflagellés sont actuellement, à mon avis, les deux



Argyrome des Sporozoaires. — 1. a, b, c, *Lipotropha calliphoræ*; 2. *Barrouxia ornata*; 3. *Lankesterella ranarum*; 4, *Klossia helicina*; 5. *Sarcocystis tenella*, $\times 2600$.

seuls groupes de Protozoaires où ait été démontré un argyrome certain.

Je leur ajoute maintenant les trois grandes classes de Sporozoaires : Grégarines (Schizogrégarines), Coccidies eimériennes et adéléennes, Sarcosporidies, représentées ici par les formes suivantes :

une Schizogrégarine du genre *Lipotropha* Keilin, *L. calliphoræ* n. sp., parasite de *Calliphora erythrocephala* à Sète. Le schizonte porte 8 ou

⁽⁸⁾ *Comptes rendus Soc. Biol.*, 115, 1934, p. 1039-1042.

⁽⁹⁾ *Comptes rendus Soc. Biol.*, 115, 1934, p. 1036-1039.

9 anneaux parallèles simples, quelque peu saillants chez les schizozoïtes (fig. 1);

une Coccidie eimérienne, *Barrouxia ornata* Schneider, de l'intestin de *Nepa cinerea*, où schizontes et schizozoïtes sont également annelés. Mais les lignes sont ici très complexes, digitées et ramifiées. Il y en a une vingtaine, coupées par une génératrice méridienne simple, de part et d'autre de laquelle les extrémités des anneaux sont légèrement en discordance. Ces anneaux sont donc, en réalité, des hélices à pas très court (fig. 2);

une deuxième Coccidie eimérienne, *Lankesterella minima* Chaussat (fig. 3), du sang de *Rana esculenta*, dont les schizozoïtes présentent une douzaine de lignes longitudinales simples à anastomosés transversales;

une troisième Coccidie, adéléenne celle-ci, *Klossia helicina* Schneider (fig. 4), du rein des Escargots. Les gamontes, que seuls j'ai eus, y présentent des lignes hélicoïdales digitées rameuses, comme chez *Barrouxia*, mais anastomosées transversalement;

une Sarcosporidie, *Sarcocystis tenella* Railliet (fig. 5), du Mouton, dont les spores en banane ont le même argyrome que celles de *Lankesterella*.

J'ajoute que, sur les ookystes d'*Agregata Eberthi* et ceux d'une *Klossia* parasite du rein de *Loripes lacteus*, l'argent révèle un réseau polygonal en relief qui diffère considérablement de l'argyrome des formes nues.

Pour l'instant, celui-ci se répartit en trois types différents : le type *Lipotropha*, ou annelé, le type *Barrouxia*, ou hélicoïdal, le type *Sarcocystis*, ou fuselé.

L'existence d'un argyrome chez les Sporozoaires ne me surprend pas. J'ai souligné, et Belár l'a fait après moi, les analogies présentées par certaines mitoses coccidiennes et péridiniennes. E. Chatton et B. Biecheler⁽¹⁰⁾ en découvrant les Coccidinides, Dinoflagellés parasites à caractères de Sporozoaires, ont apporté un document plus concret en faveur de l'hypothèse suivant laquelle les Sporozoaires tireraient leur souche des Dinoflagellés. La mise en évidence par Chatton et Hovasse et B. Biecheler d'un argyrome remarquablement développé chez les Péridiniens nus, et la présente démonstration de son existence chez les Sporozoaires, me paraissent constituer d'autres faits non moins importants à l'appui de cette hypothèse.

La présence d'un argyrome chez ces deux groupes montre qu'il n'est

⁽¹⁰⁾ *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 252-255.

lié, ni primitivement ni actuellement, à celle d'un appareil ciliaire et que son interprétation doit être recherchée tout à fait indépendamment de l'existence de celui-ci.

M. **CHARLES PÉREZ** fait hommage à l'Académie du fascicule 14 des *Travaux de la Station Biologique de Roscoff*, publiés sous sa direction : *Étude de quelques coaptations chez les Crustacés*, par MAURICETTE MACQUART.

NOMINATIONS.

M. **GEORGES PERRIER** est désigné pour représenter l'Académie dans la *Mission Nationale Française Cavelier de la Salle*.

Le **BUREAU**, la **SECTION DE CHIMIE** et la **DIVISION DES APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE** sont désignés pour représenter l'Académie à la Séance solennelle consacrée à la mémoire d'**HENRY LE CHATELIER**.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède par la voie du scrutin à l'élection d'un Membre de la Section de Minéralogie en remplacement de M. *F. Wallerant* décédé.
Le nombre de votants étant 54,

M. Charles Mauguin	obtient.....	50 suffrages
M. François Grandjean	»	2 »
M. Léon Bertrand	»	1 »
M. Emmanuel de Margerie	»	1 »

M. **CHARLES MAUGUIN**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

M. **FRÉDÉRIC MARGUET** est élu Correspondant pour la Section de Géographie et Navigation, en remplacement de M. *Gustave Binger* décédé, par 44 suffrages contre 2 à M. *Jacques Liouville* et 1 à M. *Jean Laborde*.

M. **CLODOMIR HOUARD** est élu Correspondant pour la Section de Botanique, en remplacement de M. *Camille Sauvageau* décédé, par 30 suffrages contre 7 à M. *Paul Bertrand*, 3 à M. *Georges Nicolas* et 2 à M. *Jean Beauverie*.

Il y a 2 bulletins blancs et 1 bulletin nul.

COMMISSIONS.

Le scrutin pour la nomination des Commissions de prix de 1937, est clos en la séance du 1^{er} mars.

47 cahiers de vote ont été déposés.

Le dépouillement du scrutin donne les résultats suivants :

I. MATHÉMATIQUES : *Prix Francœur*. — MM. É. Picard, L. Lecornu, J. Hadamard, É. Borel, M. d'Ocagne, H. Lebesgue, É. Cartan, G. Julia, N....

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. J. Drach, H. Villat.

II. MÉCANIQUE : *Prix Montyon, Poncelet, Pierson-Perrin*. — MM. É. Picard, L. Lecornu, É. Borel, J. Drach, É. Jouguet, A. de Gramont, H. Villat, L. de Broglie, A. Caquot.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. J. Hadamard, M. d'Ocagne.

III. ASTRONOMIE : *Prix Lalande, Valz, G. de Pontécoulant*. — MM. É. Picard, H. Deslandres, H. Lebesgue, A. Cotton, E. Esclangon, C. Maurain, A. de La Baume Pluvinel, G. Fayet, J. Chazy.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. E. Fichot, C. Fabry.

IV. GÉOGRAPHIE : *Prix Gay, fondation Tchihatchef, prix Binoux, Alexandre Givry*. — MM. A. Lacroix, C. Lallemant, R. Bourgeois, E. Fichot, G. Perrier, C. Maurain, L. Lapicque, J. Tilho, G. Durand-Viel.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. M. d'Ocagne, M. Molliard.

V. NAVIGATION : *Prix du Ministère de la Marine, Plumey*. — MM. É. Picard, C. Lallemant, L. Lecornu, R. Bourgeois, M. Laubeuf, E. Borel, E. Fichot, G. Perrier, J. Drach, É. Jouguet, H. Villat, J. Tilho, L. de Broglie, A. Caquot, G. Durand-Viel.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. M. d'Ocagne, P. Langevin.

VI. PHYSIQUE : *Prix Kastner-Boursault, Gaston Planté, François Hébert, Henri de Parville, Hughes, fondation Clément Félix*. — MM. É. Picard, É. Branly, M. Brillouin, J. Perrin, A. Cotton, M. de Broglie, C. Fabry, A. de Gramont, P. Langevin.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. A. Lacroix, L. de Broglie.

VII. CHIMIE : *Prix Montyon des arts insalubres, Jecker, fondation Cahours, prix Paul Marguerite de La Charlonie, Berthelot, Houzeau, fondation Charles-Adam Girard*. — MM. A. Lacroix, A. Béhal, G. Urbain, G. Bertrand, A. Desgrez, M. Delépine, R. Fosse, R. Lespieau, N....

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. J. Perrin, M. de Broglie.

VIII. MINÉRALOGIE ET GÉOLOGIE : *Prix Delesse, Victor Raulin, Joseph Labbé*. — MM. A. Lacroix, C. Barrois, L. de Launay, P. Sabatier, A. Cotton, L. Cayeux, C. Jacob, C. Mauguin, N....

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. J. Perrin, J. Tilho.

IX. BOTANIQUE : *Prix Desmazières, Montagne, Jean Thore, de La Fons, Melicocq, de Coigny*. — MM. L. Bouvier, A. Lacroix, P.-A. Dangeard, G. Bertrand, M. Molliard, L. Blaringhem, A. Guilliermond, N..., N....

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. R. Fosse, C. Pérez.

X. ANATOMIE ET ZOOLOGIE : *Prix Cuvier, fondation Savigny*. — MM. A. d'Arsonval, L. Bouvier, A. Lacroix, P. Marchal, F. Mesnil, C. Gravier, H. Vincent, M. Caullery, C. Pérez.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. L. Cuénot, G. Moussu.

XI. MÉDECINE ET CHIRURGIE : *Prix Montyon, Barbier, Bréant, Godard, Mège, Bellion, Larrey, Argut, fonds Charles Bouchard, prix Jean Dagnan-Bouveret*. — MM. A. d'Arsonval, A. Lacroix, É. Branly, E. Leclainche, F. Mesnil, H. Vincent, C. Achard, L. Lapicque, A. Gosset, J.-L. Faure, P. Portier.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. C. Pérez, E. Sergent.

XII. CANCER ET TUBERCULOSE : *Fondation Roy-Vaucouloux, prix Louise Darracq, Eugène et Amélie Dupuis, fondation Henriette Regnier.* — MM. F. Mesnil, H. Vincent, M. Caullery, C. Achard, L. Lapicque, A. Gosset, J.-L. Faure.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. G. Moussu, E. Sergent.

XIII. PHYSIOLOGIE : *Prix Montyon, Pourat, Philipeaux, Fanny Emden.* — MM. A. d'Arsonval, F. Mesnil, C. Gravier, H. Vincent, M. Molliard, M. Caullery, L. Lapicque.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. C. Pérez, P. Portier.

XIV. STATISTIQUE : *Prix Montyon.* — MM. É. Picard, L. Lecornu, É. Borel, M. d'Ocagne, H. Lebesgue, J. Drach, C. Maurain.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. E. Fichot, É. Cartan.

XV. HISTOIRE ET PHILOSOPHIE DES SCIENCES : *Prix Binoux.* — MM. É. Picard, L. Bouvier, L. de Launay, É. Borel, M. d'Ocagne, M. Caullery, L. de Broglie.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. G. Bertrand, H. Villat.

XVI. OUVRAGES DE SCIENCES : *Prix Henri de Parville.* — MM. E. Leclainche, A. Cotton, É. Picard, A. Lacroix, et trois membres élus : MM. É. Borel, C. Gravier, M. d'Ocagne.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. H. Villat, M. Caullery, M. de Broglie.

XVII. *Médailles Arago, Lavoisier, Berthelot, Henri Poincaré.* — MM. E. Leclainche, A. Cotton, É. Picard, A. Lacroix.

XVIII. *Prix Gustave Roux, Thorlet, fondations Trémont, Gegner, Hirn, Henri Becquerel, M^{me} Victor Noury, Charles Frémont, Giffard, Lannelongue, Gibou, Alexandre Darracq, Girbal-Baral, Leroy-Drouault, Octave Mirbeau.* — MM. E. Leclainche, A. Cotton, É. Picard, A. Lacroix, R. Bourgeois, L. Bouvier.

XIX. *Prix fondé par l'État (GRAND PRIX DES SCIENCES PHYSIQUES).* — MM. d'Arsonval, A. Lacroix, C. Barrois, P.-A. Dangeard, C. Gravier, M. Caullery, C. Pérez.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. L. Blaringhem, R. Fosse.

XX. *Prix Alhumbert (SCIENCES PHYSIQUES).* — MM. A. Lacroix, P.-A. Dangeard, F. Mesnil, M. Molliard, G. Bertrand, M. Caullery, C. Pérez.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. G. Urbain, C. Gravier.

XXI. *Prix Bordin* (SCIENCES MATHÉMATIQUES) : MM. E. Picard, L. Lecornu, J. Hadamard, É. Borel, H. Lebesgue, É. Cartan, H. Villat.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. H. Deslandres, J. Drach.

XXII. *Prix Lallemand*. — MM. A. d'Arsonval, L. Bouvier, P. Marchal, F. Mesnil, C. Gravier, M. Caullery, A. Gosset.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. H. Vincent, L. Lapicque.

XXIII. *Prix Petit d'Ormoy* (SCIENCES MATHÉMATIQUES PURES OU APPLIQUÉES). — MM. É. Picard, L. Lecornu, J. Hadamard, É. Borel, H. Lebesgue, E. Fichot, É. Cartan.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. M. d'Ocagne, H. Villat.

XXIV. *Prix Petit d'Ormoy* (SCIENCES NATURELLES). — MM. L. Bouvier, A. Lacroix, P.-A. Dangeard, F. Mesnil, M. Caullery, L. Lapicque, C. Pérez.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. C. Gravier, M. Molliard,

XXV. *Prix Saintour* (SCIENCES MATHÉMATIQUES). — MM. É. Picard, É. Borel, M. d'Ocagne, H. Lebesgue, A. Cotton, C. Maurain, É. Cartan.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. M. de Broglie, H. Villat.

XXVI. *Prix Lonchampt*. — MM. A. d'Arsonval, A. Lacroix, E. Leclainche, F. Mesnil, G. Bertrand, G. Moussu, M. Javillier.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. M. Caullery, M. Delépine.

XXVII. *Prix Henry Wilde*. — MM. É. Picard, H. Deslandres, A. Lacroix, É. Borel, G. Bertrand, J. Perrin, E. Esclagon.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. C. Jacob, H. Villat.

XXVIII. *Prix Marquet* (SCIENCES PHYSIQUES). — MM. A. Lacroix, P.-A. Dangeard, F. Mesnil, M. Caullery, R. Fosse, C. Jacob, C. Pérez.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. G. Bertrand, M. Molliard.

XXIX. *Prix du général Muteau*. — MM. É. Picard, A. Lacroix, R. Bourgeois, É. Borel, M. d'Ocagne, G. Perrier, G. Durand-Viel.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. J. Tilho, A. Caquot.

XXX. *Fondation H. Le Chatelier*. — MM. É. Picard, A. Lacroix, G. Charpy, L. Lumière, M. Laubeuf, G. Claude, L. Guillet, R. Esnault-Pelterie.

XXXI. *Fondation Millet-Ronssin*. — MM. A. Lacroix, L. Cayeux, C. Jacob, P.-A. Dangeard, A. Guilliermond, P. Marchal, F. Mesnil.

Ont obtenu ensuite le plus de suffrages : MM. C. Barrois, M. Molliard, C. Gravier.

XXXII. RECHERCHES SCIENTIFIQUES : *Fondations Villemot, Carrière*. — MM. E. Leclainche, A. Cotton, É. Picard, A. Lacroix et douze membres qui seront élus ultérieurement.

CORRESPONDANCE.

Le **COMITÉ D'ORGANISATION** invite l'Académie à se faire représenter à la XVII^e session du *Congrès Géologique international*, qui aura lieu à Moscou du 20 au 29 juillet 1937.

M. le **MINISTRE DE L'AGRICULTURE** invite l'Académie à lui désigner cinq de ses Membres, qui feront partie du *Conseil supérieur des Recherches scientifiques agronomiques*.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° JOSEPH-LOUIS LAGRANGE, 1736-1936 (en langue russe).

2° NICOLAS THÉOBALD. *Les Insectes fossiles des terrains oligocènes de France*.

3° *Voyage zoologique d'HENRI GADEAU DE KERVILLE en Asie-Mineure (avril-mai 1912)*. Tome premier, seconde et dernière Partie. *Mollusques terrestres et fluviatiles d'Asie-Mineure*, par LOUIS GERMAIN.

4° *Morphologie des Gels lipoïdes. Myéline. Cristaux liquides. Vacuoles*, par J. NAGEOTTE (*Actualités scientifiques et industrielles*, fasc. 431-434).

5° *Propriétés générales des fluides moteurs*, par M. JEAN VILLEY.

Le **SECRÉTAIRE DE THE JAMES F. LINCOLN ARC WELDING FOUNDATION** annonce l'ouverture par cette fondation d'un concours doté de 200000 dollars de prix sur les travaux relatifs à la *soudure à l'arc*.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Méthode de sélection des erreurs d'observation.* Note ⁽¹⁾ de M. ANTONIO CALICHIOPULO, présentée par M. Maurice d'Ocagne.

Comme on ne peut pas exécuter dans la pratique un nombre très grand de mesures d'une même grandeur, on ne peut pas être sûr que la distribution des erreurs qui en résulte suive rigoureusement la loi de fréquence de Gauss: alors il peut se présenter quelque doute sur l'admissibilité de quelques mesures qui s'écartent beaucoup de la valeur moyenne, et l'on se demande s'il est légitime de les éliminer.

On peut observer qu'il n'est pas suffisant d'éliminer au jugé *seulement* les mesures supérieures à une quantité donnée, car il pourrait se présenter des *groupements* de nombreuses mesures toutes très peu inférieures à la mesure ainsi fixée, et qui auraient une influence fâcheuse sur la valeur de la moyenne. On a proposé des *critériums de rejet* fondés sur le jugement subjectif du calculateur, et par conséquent très discutables.

Je propose une méthode *objective* pour exécuter une sélection *systématique*, à appliquer *toujours*, sans examen préalable des mesures. J'admets que les erreurs d'observation suivent la loi de fréquence de Gauss, et je ne m'arrête pas à des considérations sur les *caprices du hasard* qui peuvent se présenter quand le nombre des mesures n'est pas grand.

Dans une suite de n mesures on écarte les s d'entre elles qui sont le plus éloignées de la moyenne. On prend les extrêmes $+E_1$ et $-E_2$ des erreurs résidus des mesures restantes, la moyenne de leurs valeurs absolues, soit E . Comme on laisse au dehors la proportion s/n , cette valeur E devrait être dans un rapport donné (étant admise la loi de Gauss) avec l'écart probable e_p , ou l'écart moyen quadratique e_q . On utilise ainsi le fait qu'il y a n mesures, tout en écartant les plus éloignées de la moyenne. Si, par exemple, on écarte $s = 10/100 \times n$, alors E sera dans le rapport 2,44 à 1 avec l'erreur probable e_p , comme il résulte de la table ⁽²⁾ de Wüch.

On voit donc que la méthode de sélection ne consiste pas dans un rejet définitif, comme par la méthode de Legendre, selon laquelle on

⁽¹⁾ Séance du 15 février 1937.

⁽²⁾ J. BERTRAND, *Calcul des probabilités*, 1907, p. 180-181.

Dénomination des mesures.	Moy.	Mesures primitives.					Élimination simple (Légende).					e_q des « sélections »								
		Signes	e_a	e'_q	e_q	$\frac{e_q}{e_a}$	C.	N.	Signes	e_a	e'_q	e_q	$\frac{e_q}{e_a}$	C.	10%	20%	25%	50%	50%	
Bessel (déclinaison).....	300		+	1,207	1,615	1,627	1,2593	1,0049												
Bessel (ascens. droite)....	300		-	1,182	0,227	0,228	1,2549	1,0014												
Bayer (mes. géodés.)....	54		+	1,165	1,456	1,549	1,3290	1,0665												
» (mêmes mesures).	28		-	0,995	1,244	1,333	1,3420	1,0709												
Bessel (anneau Saturne).	30, 308	40	23	17-	0,155	0,194	0,202	1,3039	1,0397	36	18	18	0,125	0,156	0,158	1,2720	1,0151	0,185	(+)	
» (I-10 mesures).....	30, 30	10	5	5	0,188	0,235	0,244	1,1917	0,9610	9	5	4	0,172	0,215	0,210	1,2201	0,9736	0,194		
» (II-10 »).....	30, 31	10	6	4	0,101	0,126	0,165	1,6335	1,3635	9	6	3	0,096	0,083	0,073	1,1,003	1,1172	0,099		
» (III-10 »).....	30, 32	10	6	4	0,051	0,067	0,073	1,3565	1,0777	6	5	4	0,033	0,069	0,073	1,3986	1,1161	0,070		
» (IV-10 »).....	30, 369	10	5	5	0,235	0,319	0,202	1,1466	0,9134	9	5	4	0,223	0,285	0,261	1,2458	0,9014	0,146		
» (V 20 »).....	31, 27	20	11	9	0,146	0,183	0,103	1,3222	1,0351	18	10	8	0,113	0,141	0,157	1,3895	1,1088	0,179		
» (VI-20 dernières).	31, 31	20	13	7	0,122	0,153	0,108	1,3776	1,0993	18	13	5	0,149	0,187	0,174	1,1075	0,9313	0,179		
» (40-sélec., 25 %).	40	40	-	-	-	-	-	-	30	15	15	0,088	0,110	0,112	1,2748	1,0188	0,187	0,170		
Système de visée (*) :																				
(40 mesures).....	40	18	22	31,25	39,19	41,96	1,3350	1,0681	36	11	22	25,08	31,35	31,30	1,2203	0,9810	33,43			
(I-8 mesures).....	8	3	5	16,50	20,60	22,30	1,3733	1,0719	6	2	4	10,00	12,50	14,40	1,4142	1,1285	17,32			
(II-8 »).....	8	4	4	23,75	29,69	32,94	1,3835	1,1070	6	3	3	13,33	16,16	16,44	1,2379	0,9875	17,60			
(III-16 »).....	16	8	8	24,40	30,30	31,00	1,2710	1,0443	12	6	6	13,00	18,30	18,65	1,2451	0,9926	25,97			
(sélec. : 20 %).	40	-	-	-	-	-	-	-	32	15	17	20,40	24,20	24,30	1,1945	0,9533	31,14			
(sélec. : 25 %).	40	-	-	-	-	-	-	-	30	13	17	18,77	23,46	23,41	1,1945	0,9533	28,61	29,65		

(*) Opérateurs peu habiles. (—) La moyenne simple des 36 mesures est 39",33; la moyenne pondérée qui en résulte 39",319.

$$e \text{ erreur}; \quad e_a = \frac{\Sigma e}{n}; \quad e'_q = e_a \sqrt{\frac{\pi}{2}} = 1,2533 e_a; \quad e_q = \sqrt{\frac{\Sigma e^2}{n-1}}; \quad e_p = 0,674 e_q; \quad \frac{e_q}{e_a} = 1,2533; \quad C = \frac{e_a}{1,2533} \text{ coef. de concord.}$$

• Avertissement. — Quand on essaye plusieurs sélections, on choisira le résultat plus favorable. La sélection 50 % est pour les séries très nombreuses de mesures, comme par exemple celles du tir à la cible avec les armes automatiques. On garde la meilleure moitié des points et la valeur de l'écart probable en hauteur sera donnée par la moyenne arithmétique des deux déviations les plus éloignées au-dessus et en bas du centre.

calcule la dispersion (et la valeur de la quantité) sur le groupe restant $n - s$, car dans la méthode de sélection l'erreur probable de l'exemple étant $e_p = E/2,44$, il correspond à ce qu'on obtiendrait si le groupe s était remplacé par un autre groupe parfaitement concordant avec la loi de Gauss et, par conséquent, la dispersion correspondra à n observations, dans lesquelles on a exécuté une *substitution* de s erreurs, et non une *élimination*. La connaissance de la *dispersion sélectionnée* a beaucoup d'importance pour les bouches à feu et pour les télémètres de l'artillerie. J'ai inclus dans la table ci-jointe des séries de mesures exécutées pour connaître l'erreur moyenne de collimation avec un système de visée aux deux yeux ouverts, employant des observateurs non entraînés.

Même si les mesures sont très précises (astronomie, haute géodésie), on peut admettre *a priori* la présence de mesures quelque peu au delà des limites, et la méthode conseille de faire également la sélection, car si, par hasard, la dispersion de la sélection coïncide avec celle des mesures primitives, la fréquence de ce cas correspondra parfaitement à la loi de Gauss. A plus forte raison la sélection apparaîtra *nécessaire* dans les cas de mesures peu nombreuses et faites sans beaucoup de soin (topographie, artillerie, etc.); voir l'exemple de collimations avec opérateurs peu habiles.

La valeur effective de la mesure ne pourra être ni celle de la moyenne des n mesures primitives, ni la moyenne des $n - s$ mesurés, mais celle qui résulte de la *moyenne pondérée*, en attribuant à ces moyennes des poids inversement proportionnels à l'écart moyen des n mesures primitives et à l'écart moyen sélectionné (voir la table, anneau de Saturne).

GÉOMÉTRIE. — Sur les suites de Laplace périodiques.

Note de M. ILIE POPA, présentée par M. Élie Cartan.

Les suites de Laplace périodiques jouissent d'un certain nombre de propriétés remarquables et quelques problèmes intéressants, considérés par Darboux, Guichard et MM. Tzitzéica et Bompiani, se rattachent à la considération de telles suites. On doit à M. Tzitzéica ce théorème : *toute suite de Laplace périodique, de période n , est immergée dans un espace projectif S_{n-1} à $n - 1$ dimensions ou est la projection d'une telle suite* ⁽¹⁾.

(1) G. TZITZÉICA, *Géométrie différentielle projective des réseaux*, 1924, p. 174; dans ce livre on peut trouver une très claire exposition de toutes les questions se rattachant à la théorie des réseaux.

Dans un travail récent, M. Backes ⁽²⁾, en utilisant la méthode du repère mobile, a démontré le théorème suivant : *les diagonales d'un quadrangle gauche ayant comme sommets les quatre points d'une suite de Laplace périodique, de période 4, engendrent des congruences W.*

Parmi les diverses définitions d'une congruence W, on peut considérer la suivante : Si $p_{ik} = p_{ik}(u, v)$ ($i, k = 1, 2, 3$) sont les coordonnées d'une droite de la congruence W, les p_{ik} satisfont à une même équation aux dérivées partielles du second ordre. En passant de l'espace S_3 à un espace projectif S_n , on peut définir comme congruence W celle pour laquelle les $n(n+1)/2$ coordonnées $p_{ik} = p_{ik}(u, v)$ ($i, k = 1, 2, \dots, n$) satisfont à une même équation aux dérivées partielles d'ordre $n-1$.

Pour la commodité de l'écriture il convient d'omettre les indices i, k des coordonnées p_{ik} ; par contre, il est utile d'indiquer par des indices les points qui déterminent les droites qu'on a à considérer.

Ceci dit, considérons une suite de Laplace $[x]$. Les notations employées sont celles de Darboux, c'est-à-dire : le point x_i de la suite satisfait aux équations

$$(x_i)_{uv} + a_i(x_i)_u + b_i(x_i)_v + c_i x_i = 0,$$

et

$$h_i = (a_i)_u + a_i b_i - c_i, \quad k_i = (b_i)_v + a_i b_i - c_i$$

sont les invariants de Darboux.

Soit $p^0 = (x_i, x_{i+2})$ les coordonnées de la droite passant par les points x_i, x_{i+2} de la suite. Posons

$$p_{i-j-1} p^{j+1} = \frac{\partial}{\partial u} \left\{ \frac{\partial p^j}{\partial v} + (a_{i-j} + a_{i+j+2}) p^j \right\} + (b_{i-j} + b) \left\{ \frac{\partial p^j}{\partial v} + (a_{i-j} + a_{i+j+2}) p^j \right\} \\ - [h_{i-j} + h_{i+j+2}] p^j - \mu_{i-j+1} h_{i+j+1} p^{j-1},$$

où

$$p_{i-j-1} = \begin{cases} h_{i-j-1} & \text{si } i-j > 0, \\ 1 & \text{si } i-j \leq 0, \end{cases} \quad \mu_{i-j+1} = \begin{cases} 1 & \text{si } i-j \geq 0, \\ k_{i-j+1} & \text{si } i-j < 0. \end{cases}$$

Remarquons que p^j est une expression aux dérivées partielles en p^0 d'ordre $2j$. On peut montrer, par induction complète, que

$$p^{j+1} = (x_{i-j-1}, x_{i+j+3}).$$

Cette formule nous montre que, si $(x_{i-j-1}, x_{i+j+3}) = 0$, c'est-à-dire si les

(2) F. BACKES, *Bull. Ac. royale de Belgique*, (5), 21, 1935, p. 883-892.

points x_{i-j-1} et x_{i-j-3} coïncident, donc si la suite de Laplace est périodique de période $2j+4$, alors les coordonnées p^0 de la droite passant par x_i, x_{i+2} satisfont à une équation aux dérivées partielles d'ordre $2j+2$ (les droites se trouvent, conformément au théorème de M. Tzitzéica, dans un espace à $2j+3$ dimensions). On a donc le théorème : *dans le cas des suites de Laplace périodiques de périodes paires, les droites passant par les transformés x_i, x_{i+2} engendrent des congruences W* (dans le sens indiqué).

Pour les suites de Laplace de périodes impaires le théorème n'est plus vrai, de même qu'il n'est plus vrai pour les droites (dans le cas de périodes paires) passant par x_i, x_j si $j \neq i+2$.

Les calculs effectifs pour les suites de période 5 donnent le résultat : Afin que la droite (x, x_2) engendre une congruence W (donc afin que les coordonnées p^0 satisfassent à une équation aux dérivées partielles du troisième ordre) on doit avoir la relation (invariante et intrinsèque)

$$(1) \quad (4h - 3h_3)(4h_1 - 3h_3) - h_2 \frac{\partial}{\partial u} \log \frac{h_1^3}{hk^2_1} \frac{\partial}{\partial \sigma} \log \frac{h^3}{h_2 h^2_3} = 0.$$

On peut remarquer que la variété des plans $\pi^0 = (xx_2x_3)$, dans les mêmes conditions, est telle que les coordonnées π_0 satisfassent à une équation aux dérivées partielles du troisième ordre s'il existe une certaine relation analogue à (1).

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Convexité d'une rondelle de surface $z = f(x, y)$ projetée sur le plan xOy suivant une figure convexe K et dont le ptg_2 (= paratingent second) est vide, sauf sur un ensemble punctiforme.* Note ⁽¹⁾ de M. **LOUIS PASQUALINI**.

I. M. G. Bouligand a montré ⁽²⁾ la convexité d'une telle rondelle en supposant le ptg_2 vide partout. J'ai prouvé qu'on peut omettre cette hypothèse en un point isolé de la surface ⁽³⁾. Je vais montrer ici qu'on peut l'omettre sur un ensemble punctiforme E quelconque, en utilisant les définitions des points c, c_+, c_-, n ⁽⁴⁾ données antérieurement et la pro-

⁽¹⁾ Séance du 22 février 1937.

⁽²⁾ G. BOULIGAND, *Introd. à la Géom. inf. directe*, Paris, 1932, p. 139.

⁽³⁾ L. PASQUALINI, *Bull. Ac. Roy. Belg.*, 22, 1936, p. 1050-1058.

⁽⁴⁾ L. PASQUALINI, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 222 (la Note citée reproduit ces définitions).

priété d'un point où le ptg_2 est vide d'être un point c ⁽⁵⁾. L'ensemble $\{n\}$ des points n éventuellement contenus dans E serait à la fois punctiforme et fermé : nous verrons qu'il est vide. Les points de la rondelle étrangers à E étant tous, ou des c_+ , ou des c_- (deux points exclus de E pouvant se joindre par un continu ne portant aucun point de E , nous pourrions les supposer tous des c_+ (sens strict), admettre enfin que la cote f est > 0 en tout point de K .

II. CAS PARTICULIER. — *E se projette sur xOy suivant un ensemble punctiforme e porté par un segment s de droite.* — Je dis que le volume V limité par la rondelle, le cylindre projetant son bord et l'aire K du plan xOy est convexe : c'est-à-dire qu'en prenant deux points quelconques A et B de V , le segment AB appartient tout entier à V .

1^o \overline{ab} ne porte entre ses extrémités aucun point de e . — On peut découper sur la surface une rondelle σ , n'admettant comme points intérieurs que des points c_+ et dont la projection sur xOy inclue le segment \overline{ab} . En effet, l'existence de σ est évidente quand \overline{ab} ne coupe pas le segment s . Supposons que \overline{ab} coupe s au point m . Le point m étant projection d'un point c_+ , on peut décrire un cercle assez petit de centre m pour que tout point de la surface projeté dans ou sur ce cercle soit un c_+ . Appelons p et q les points où le segment s coupe ce cercle; le quadrilatère convexe $abpq$ peut être pris pour la projection de σ sur K . Le volume v limité par σ , par la surface prismatique projetant son bord et par l'aire convexe $apbq$ est convexe. Donc \overline{AB} appartient à v , et, par suite, à V .

2^o \overline{ab} porte entre ses extrémités un point g de e . — L'ensemble e étant punctiforme, on peut trouver dans le plan xOy une suite de points b_i tendant vers b , telle que les $\overline{ab_i}$ n'admettent aucun point de e pour point intermédiaire. On pourra donc former une suite de points B_i de V tendant vers B et projetés resp. aux b_i . D'après le 1^o, les $\overline{AB_i}$ appartiennent tous à V ; il en sera de même de leur limite \overline{AB} .

3^o \overline{ab} est pris sur le segment s . — On forme alors une suite $\{\overline{A_i B_i}\}$ de segments de V tendant vers \overline{AB} (en prenant leurs projections parallèles à \overline{ab}).

III. CAS GÉNÉRAL. — *E est un ensemble punctiforme quelconque.* — Sur la rondelle, les points exclus de E sont des points c_+ , les points de E sont des c_- ou des n . Conservons les mêmes notations et montrons que si un segment AB a ses extrémités dans V , il appartient à V .

1^o \overline{ab} ne porte aucun point de e entre ses extrémités. — Les points de la rondelle

. (5) En un point c_+ au sens strict, le ptg_2 peut ne pas être vide; par exemple, en un point quelconque d'une surface cylindrique convexe, la génératrice est une ptg_2 .

projetés en un point intermédiaire de \overline{ab} sont des c_+ : ils forment un arc $\alpha\beta$ convexe dans son ensemble, vu le n° 9 de mon travail ⁽²⁾. Donc \overline{AB} appartient à V.

2° \overline{ab} porte des points de e , le point a est exclu de e (pour abréger, je dirai qu'un point de K, projection d'un point c_+ ou d'un point n de la rondelle est lui-même c_+ ou n). — Je dis qu'on peut trouver une suite de segments \overline{ab}_i rendant vers \overline{ab} et n'ayant aucun point n comme point intermédiaire : sinon, il existerait un secteur circulaire de sommet a , de rayon ab , et d'angle $\varphi \neq 0$, dont chaque rayon porterait des points n , le segment \overline{ab} serait intérieur au secteur ; considérons la collection des points n , portée par un rayon variable ax , quand ax tend vers ab de toutes manières possibles, les limites des n , forment, d'après M. G. Bouligand, l'accumulatif de la collection sur ab ; $\{n\}$ étant fermé, cet accumulatif fait partie de la collection des n portée par \overline{ab} (il y a semi-continuité supérieure d'inclusion). Inversement, tout point m de \overline{ab} , qui est un n , fait partie de l'accumulatif porté par \overline{ab} , sinon, il y aurait un cercle assez petit de centre m pour ne contenir aucun n hors de \overline{ab} : c'est impossible, d'après le 1°. On déduit de cette étude que lorsque le rayon ax , tournant autour de a , balaye le secteur, le premier n sur ax à partir de a décrit un arc simple, ce qui contredirait la punctiformité de $\{n\}$ et établit l'existence de la suite des \overline{ab}_i .

3° a et b sont points de e . — On peut former une suite de segments $\overline{a_i b_i}$ tendant vers \overline{ab} , les a_i étant tous exclus de e ; ce qui suffit à prouver que \overline{AB} appartient à V.

Le volume V étant convexe, la rondelle étudiée est convexe. (C. Q. F. D.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une généralisation de la formule d'Euler-MacLaurin.* Note de M. JEAN DELSARTE, présentée par M. Henri Villat.

J'ai montré ailleurs que la formule d'Euler-MacLaurin, comme la formule de Taylor, n'était qu'un cas particulier d'une formule plus générale applicable à une classe étendue d'opérateurs du groupe des translations ; la généralisation que j'ai donnée ⁽¹⁾ de la formule de Taylor peut se poursuivre dans la même direction et conduit à une nouvelle extension de la formule d'Euler-MacLaurin.

Reprenons nos notations antérieures ; soit \mathfrak{D} un opérateur linéaire possédant un spectre continu, les fonctions propres correspondantes étant

$$f_\lambda(x) = \varphi_0(x) + \lambda \varphi_1(x) + \dots + \lambda^n \varphi_n(x) + \dots,$$

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 468.

et posons encore

$$T^y = \varphi_0(y)E + \varphi_1(y)\delta + \dots + \varphi_n(y)\delta^n + \dots$$

$$\tilde{T}_x^y = T_y^x.$$

Nous dirons qu'un opérateur linéaire Δ est attaché à la famille des opérateurs T^y lorsqu'il est permutable avec tous les opérateurs \tilde{T}^y ; il est nécessaire et suffisant pour cela, qu'il soit de la forme

$$\Delta_x[f(\xi)] = \alpha\{T_x^\xi[f(\eta)]\},$$

α étant une fonctionnelle linéaire quelconque; parmi ces opérateurs Δ figurent les opérateurs T^y eux-mêmes. Si l'on prend pour δ l'opérateur de dérivation

$$\delta_x = \frac{d}{dx},$$

T^y est l'opérateur de translation

$$T_x^y[f(\xi)] = T_x^y[f(\xi)] = f(x+y),$$

et les opérateurs Δ sont connus sous le nom d'opérateurs du groupe des translations.

On vérifie sans peine que

$$\Delta_x[f_\lambda(\xi)] = A(\lambda)f_\lambda(x),$$

où la fonction $A(\lambda)$ définie par

$$A(\lambda) = \alpha[f_\lambda(\xi)]$$

est l'indicatrice de l'opérateur Δ .

Nous dirons que l'opérateur Δ est régulier lorsque $A(0)$ n'est pas nul et que $A(\lambda)$ est holomorphe dans un voisinage de l'origine du plan des λ ; on peut alors définir des fonctions bernoulliennes analogues aux polynômes de Bernoulli, par le développement

$$\frac{f_\lambda(x)}{A(\lambda)} = \beta_0(x) + \lambda\beta_1(x) + \dots + \lambda^n\beta_n(x) + \dots,$$

$\beta_n(x)$ est une combinaison linéaire de $\varphi_0, \varphi_1, \dots, \varphi_n$; et l'on a

$$\begin{aligned}\Delta_x[\beta_n(\xi)] &= \varphi_n(x), \\ \delta_x[\beta_n(\xi)] &= \beta_{n-1}(x) \quad (n \neq 0), \\ \delta_x[\beta_0(\xi)] &= 0.\end{aligned}$$

On démontre la formule suivante, qui est l'extension que nous avons en

vue de la formule d'Euler-Mac Laurin,

$$T_x^y[f(\xi)] = \sum_{p=0}^n \alpha_p(y) \Delta_x \{ \mathfrak{d}_\xi^p | f(\xi) | \} + \alpha \{ i_n, \mathfrak{d}_\xi^{(n+1)} [f(\xi)] T_\eta^0[\alpha_n(\xi)] \} - i_{x0} \{ \mathfrak{d}_\xi^{(n+1)} [f(\xi)] T_\eta^0[\alpha_n(\xi)] \}.$$

Dans l'expression du reste, la fonctionnelle α joue sur la variable θ . En définissant cette fonctionnelle par

$$\alpha[f(\xi)] = f(0),$$

on retrouve la formule de Taylor généralisée

$$T_x^y[f(\xi)] = \sum_{p=0}^n \varphi_p(y) \mathfrak{d}_x^{(p)}[f(\xi)] + i_{xy} \{ \varphi_n(y) \mathfrak{d}_\xi^{(n+1)}[f(\xi)] \}.$$

Si \mathfrak{d} est l'opérateur de dérivation, l'opérateur i prend la forme

$$i_{xy}[\varphi(\xi, \eta)] = \int_0^y \varphi(x + y - u, u) du,$$

et il vient aisément

$$f(x + y) = \sum_{p=0}^n \alpha_p(y) \Delta_x[f^{(p)}(\xi)] + \alpha \left[\int_0^{y-x} \alpha_n(y + \eta) f^{(n+1)}(x + \xi - \eta) d\eta \right],$$

qui n'est autre que la formule d'Euler-Mac Laurin généralisée telle que nous l'avions établie antérieurement ⁽²⁾.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la réduction des équations différentielles linéaires et homogènes à des équations à coefficients constants.* Note de M. JOSEPH FAYET, présentée par M. Jean Chazy.

Au moyen des invariants différentiels, Halphen et M. Peyovitch ⁽¹⁾ ont obtenu les conditions nécessaires et suffisantes que doivent vérifier les

⁽²⁾ *Journal de Mathématiques pures et appliquées*, 14, IV, 1935, p. 403.

⁽¹⁾ HALPHEN, *Mémoires présentés par divers savants à l'Académie des Sciences*, 28, n° 1, 1888, p. 114; TADYA PEYOVITCH, *Bulletin de la Société Mathématique de France*, 43, 1925, p. 208.

coefficients a_i , fonctions de la variable x , pour que l'équation d'ordre n

$$(1) \quad f(y) \equiv y^{(n)} + a_1 y^{(n-1)} + \dots + a_n y = 0,$$

soit réductible, par le changement simultanée de variable et de fonction

$$(2) \quad y = \lambda(x)z; \quad dt = u(x) dx,$$

à une équation

$$(3) \quad \varphi(z) \equiv \frac{d^n z}{dt^n} + A_1 \frac{d^{n-1} z}{dt^{n-1}} + \dots + A_n z = 0$$

où les A_i sont constants.

On peut obtenir ces résultats directement, en effectuant la substitution (2). On a des calculs plus simples, en utilisant les résultats suivants, que nous avons obtenus.

I. Pour que l'équation (1) soit réductible à une équation (3), au moyen de la substitution (2), il faut et il suffit qu'il existe quatre fonctions de x : G ; g ; μ ; ν , telles que l'on ait l'identité :

$$(4) \quad G f(\mu y' + \nu y) \equiv \frac{d}{dx} [g f(y)].$$

On montre que cette condition est nécessaire et suffisante en remarquant que toute équation (3) à coefficients constants satisfait à l'identité

$$(5) \quad \varphi\left(\frac{dz}{dt}\right) \equiv \frac{d}{dt} \varphi(z),$$

et que cette identité (5) caractérise une équation linéaire et homogène à coefficients constants. On obtient, pour G , g , μ et ν , les expressions

$$(6) \quad G = \frac{1}{\lambda u^{n-1}}, \quad g = \frac{1}{\lambda u^n}; \quad \mu = \frac{1}{u}, \quad \nu = -\frac{\lambda'}{\lambda u}.$$

II. L'identité (4) permet d'obtenir les deux résultats suivants :

1° Pour que l'équation (1) soit réductible, par une substitution (2) à une équation (3) à coefficients constants, il faut et il suffit qu'il existe deux fonctions μ et ν telles que toute solution de (1) soit solution de l'équation

$$(7) \quad f(\mu y' + \nu y) \equiv 0;$$

2° Lorsque l'équation (1) est réductible, par une substitution (2), à une équation (3) à coefficients constants, on peut obtenir la solution générale de (7).

Cela résulte de l'énoncé 1° et des remarques suivantes :

- a. Si (1) est réductible, (1) est intégrable;
b. L'équation (7), qui peut s'écrire, d'après (6),

$$f\left(\frac{1}{u}, y - \frac{\lambda}{\lambda u} y\right) = 0$$

admet la solution $y = \lambda$.

Si l'on écrit, en désignant par C_i des constantes, la solution générale de l'équation (3) à coefficients constants sous la forme : $y = \sum C_i z_i(t)$ ($i = 1, 2, \dots, n$) et si, dans les formules suivantes, on suppose t remplacé en fonction de x , tandis que C est une constante, la solution générale de (7), si l'on a $An \neq 0$ dans (3) est

$$(8) \quad y = C\lambda(x) + \sum C_i \lambda(x) z_i(t) \quad (i = 1, 2, \dots, n).$$

Si l'on a $A_j = 0$ [$j = n; n-1; n-2; \dots; n-q+1$]; $A_{n-q} \neq 0$, la solution générale de (7) s'obtient en remplaçant dans la formule (8) $C\lambda(x)$ par $C\lambda(x)t^q$.

Ces formules se simplifient si l'on a $u = 1$ ou $\lambda = 1$. Dans ce dernier cas, on obtient la propriété suivante :

Si une équation (1) est réductible à une équation à coefficients constants par un changement de la variable seule $dt = u(x)dx$, et si le coefficient a_n n'est pas identiquement nul dans (1), les courbes intégrales de $f(y'/1/u) = 0$ se déduisent des courbes intégrales de (1) par une translation parallèle à Oy (2).

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur le principe de Lindelöf et les valeurs asymptotiques d'une fonction méromorphe d'ordre fini.

Note de M. PIERRE LELONG.

I. Le résultat, connu (1) pour une fonction entière bornée sur l'axe réel :

$$(1) \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\mu(r, \omega)}{r} > 0, \quad \mu(r, \omega) = \int_0^{\pi} \log |\omega(re^{i\varphi})| \sin \varphi d\varphi,$$

peut s'étendre à une fonction $\omega(z)$ méromorphe dans le demi-plan $0 \leq \varphi \leq \pi$ avec les hypothèses suivantes :

(2) Voir au sujet de ce cas particulier, FAYET, *Revista Matematica hispano-americana*, 11, n° 3, 1936, p. 49; REV PASTOR, *Ibid.*, 11, n° 3, 1936, p. 71.

(1) F. et R. NEVANLINNA, *Acta Societatis scientiarum fennicae*, 50, n° 5, 1922, p. 1.

a. il existe un chemin L de ce demi-plan sur lequel $w(z)$ converge vers l'infini avec une rapidité caractérisée par la croissance de la fonction

$$\varphi(r) = \lim \log |w(z)| \quad \text{pour } |z| \geq r \text{ sur } L;$$

b. le nombre des pôles de modules inférieurs à r étant désigné par $n(r)$, on a

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{n(r)}{r^\lambda} = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\varphi(r)}{r^{\lambda'}} > 0 \quad \text{avec } \lambda' > \lambda \text{ (convergence prépondérante).}$$

Dans ces conditions le résultat (1) subsiste et donne, dans le cas où $n(r)$ et $\varphi(r)$ sont de croissance moins rapide que celle de r , une limitation meilleure que l'inégalité

$$(2) \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\mu(kr, w)}{\varphi(r)} > 0, \quad (k \text{ fini}),$$

laquelle résulte directement des hypothèses faites.

II. Il semble donc utile de tenir compte de la rapidité de la convergence dans l'étude d'une valeur asymptotique a_i d'une fonction $w(z)$ méromorphe dans le plan. Entourons la singularité $w = a_i$ située sur la surface de Riemann R, d'un cercle $|w - a_i| = \rho$, et prolongeons $z(w)$ à l'intérieur de ce cercle : on parcourt ainsi un morceau de R qui est représenté sur le plan des z suivant un continu D_ρ . Si sur D_ρ la valeur a_i est exceptionnelle au sens de M. Picard, a_i est, suivant M. Iversen, une singularité directe. M. Ahlfors a montré⁽²⁾ que, si $w(z)$ est d'ordre p , le nombre de telles singularités est au plus $2p$, dès qu'il y a plus d'une valeur asymptotique. Cette limitation subsiste-t-elle quand on fait entrer en ligne de compte certaines singularités indirectes ? Bornons-nous à donner un exemple simple qui permet de le présumer, et dont l'étude ne soulève pas de problème nouveau de déformation conforme : nous supposons que la frontière de D_ρ contienne un arc de courbe C_ρ compris entre deux asymptotes rectilignes d'angle θ_i et limitant un domaine d_i qui contient l'extrémité du chemin de détermination L_i . Relativement à d_i et à L_i , supposons réalisée la prépondérance de convergence définie plus haut : alors, en se servant du théorème de Carathéodory⁽³⁾ sur la dérivée

(2) AHLFORS, *Acta Acad. Aboensis*, 6, n° 9, 1932, p. 1. Cf. également l'ouvrage de M. R. NEVANLINNA, *Eindeutige analytische Funktionen*, 1936, p. 292.

(3) *Sitzungsberichte der preuss. Akad. Wissenschaften*, 1929, p. 39.

angulaire, on obtient

$$(3) \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{m(r, \omega)}{r^\alpha} > 0, \quad \alpha = \frac{\pi}{\theta_i}, \quad m(r, \omega) = \int_0^{2\pi} \log |\omega(re^{i\varphi})| d\varphi,$$

ainsi que

$$(4) \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{m(kr, \omega)}{r^\alpha} > 0,$$

comme conséquences de (1) et (2) respectivement.

Pour chaque valeur asymptotique a_i de l'espèce considérée, on a donc $0 \leq \pi/p$. Le nombre q de telles singularités est au plus $2p$, p étant l'ordre de $\omega(z)$. Si $p = q/2$, tous les angles d'ouverture valent π/p .

Dans quels cas ces singularités peuvent-elles entraîner une déficience de la valeur considérée? Supposant $T(r)$ du type moyen, on voit que :

a, si d_i est d'ouverture π/p , la valeur a_i est déficiente d'après (3);

b, la convergence est dans tous les cas d'ordre p au plus. Supposons $\lambda' = p$: alors la valeur asymptotique est encore déficiente d'après (4).

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur les oscillations auto-entretenues des extrémités de tubes élastiques déversant un courant continu de fluides et celles d'anches libres encastrées amont.* Note (1) de M. **F.-J. BOURRIÈRES**, présentée par M. M. Brillouin.

J'ai communiqué (2) mes expériences relatives à l'auto-oscillation plane d'extrémités libres de tubes élastiques écoulant un courant continu de fluides (eau ou air). Depuis cette date, j'ai constaté que, soit en jet limité, soit en courant indéfini, l'anche libre parallèle au courant et encastrée amont, obéit qualitativement aux mêmes lois.

J'ai fait aussi l'analyse mécanique rigoureuse des mouvements de l'extrémité du tube (transposable à l'anche).

J'assimile le jet intérieur à une file de points matériels sans discontinuité et de longueur invariable (fil infiniment souple). L'application des équations du mouvement des fils, et un changement de variable, ramenant toutes les origines au point d'encastrement, fournit, pour les petits mouvements

$$EI \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} + (\rho S + P\Sigma) \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + 2U \frac{\partial^2 y}{\partial x \partial t} + U^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0,$$

(1) Séance du 22 février 1937.

(2) *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 49.

où E et I sont le coefficient d'élasticité du tube et le moment d'inertie de sa section, ρS sa densité linéaire, $P\Sigma$ celle du jet fluide, U la vitesse de celui-ci.

J'ai pu représenter les faits expérimentaux par l'intégrale particulière (*onde à vitesse variable*)

$$y = \sum_{n=1}^{n=4} (A_n \sin b_n x + E_n \cos b_n x) \sin(\alpha t + \beta x) + (\mathcal{A}_n \sin b_n x + \mathcal{E}_n \cos b_n x) \cos(\alpha t + \beta x),$$

de la manière suivante :

J'ai les deux équations caractéristiques

$$f(\alpha^2, \beta^2) = 0, \quad h(\beta^2, b^2) = 0.$$

Je prends *a priori* α réel et positif. L'équation $f = 0$ du troisième degré en β^2 a alors une racine toujours réelle et positive. Je l'adopte. L'équation $h = 0$ est bicarrée en b . J'en prends les racines, réelles ou imaginaires conjuguées, pour b_1, b_2, b_3, b_4 , qui sont ainsi fonction de α seul.

Dans ces conditions, il m'a été possible de déterminer des constantes arbitraires $A_n, E_n, \mathcal{A}_n, \mathcal{E}_n$ imaginaires, fonctions de α (à un facteur près), de manière à avoir toujours : 1° un y réel ; 2° satisfaire aux conditions aux limites d'encastrement $0 \equiv y(0) \equiv y'(0)$, et d'extrémité libre $L, 0 \equiv y''(L) \equiv y'''(L)$. De plus l'élimination des constantes fournit un déterminant transcendant, assez compliqué

$$F(\alpha, L) = 0.$$

Analytiquement, il semblerait nécessaire d'adjoindre des conditions initiales spéciales pour avoir précisément la solution y . En fait, l'expérience y conduit toujours l'auto-oscillation limite. Cela m'est encore inexpliqué.

En ce qui concerne l'auto-entretien, j'en ai eu les conditions par le raisonnement suivant, suggéré par la vue du phénomène. J'ai remarqué que, dans mon système, la *vitesse relative* forcée à la sortie du tube était égale à la *vitesse absolue* forcée à l'entrée, au point fixe d'encastrement. J'ai écrit que, pour l'entretien, l'énergie cinétique absolue du fluide à la sortie devait être *en moyenne* égale (ou inférieure) à l'énergie cinétique à l'entrée. (La sorte de serpentement de l'intégrale y permet en effet une manière de recul de l'extrémité).

Comme au point de déversement, on a

$$V_a^2 = V_r^2 + V_e^2 + 2V_e V_r \sin \alpha,$$

où a est l'inclinaison de la tangente $\cong dy/dx$, avec $|V_a| = U = |V_r|$, il reste à écrire

$$\int_0^{2l} V_c^2 \frac{dt}{T} + 2 \int_0^{2l} V_c U \sin a \frac{dt}{T} = 0,$$

où $V_c = dy/dt$. Il reste, toute substitution faite, la condition pour la période critique T d'auto-oscillation

$$\frac{\alpha}{\beta} = 2l.$$

Cette relation, portée dans la première des équations caractéristiques, donne

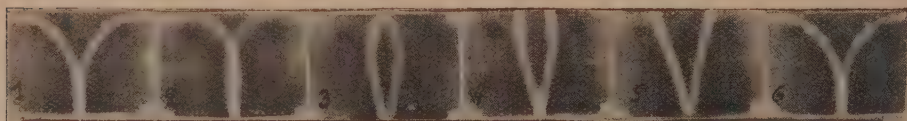
$$T = \frac{2\pi \sqrt{EI \cdot \rho S}}{U^2 P \Sigma} \frac{1}{\sqrt{-(m+2)} : \sqrt{m^2 + 7m + 4}} \quad \text{avec } m = \frac{\rho S}{P \Sigma}.$$

Pour l'air (m grand) il reste

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{1.5}} \frac{\sqrt{EI \cdot \rho S}}{U^2 P \Sigma},$$

formules vérifiées à 10 pour 100 pour l'air, 25 pour 100 pour l'eau.

La stroboscopie en double des auto-oscillations a manifesté leur identité avec le type γ (onde de flottement élastique).



La suite de vues ci-dessus (demi-période, de gauche à droite) montre l'équivalent optique d'une stroboscopie en double d'auto-oscillations d'une extrémité de tube déversant de l'air. Ce sont des instantanés (négatifs) superposés à leur symétrique. Le tube est encastré au bas de la figure D = 1 cm, 4, $n = 3$. On voit l'onde naître au point d'encastrement et se propager à vitesse variable, en s'épanouissant vers le haut.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Sur l'assortiment des engrenages hélicoïdaux.*

Note (1) de M. JEAN CAPELLE, présentée par M. Henri Villat.

Les engrenages dont la denture est un hélicoïde développable constituent la majeure partie des engrenages industriels; ils forment un *assortiment*, quel que soit l'entre-axes; mais si les conditions de cet assortiment

(1) Séance du 22 février 1937.

sont parfaitement connues dans le cas où les axes sont parallèles, il n'en est pas de même dans le cas de l'*engrenage gauche*. Or celui-ci est d'un emploi très fréquent : ainsi, dans le cas du taillage par vis-mère Pfauter, l'ensemble flan-vis-mère constitue un engrenage gauche hélicoïdal ; or la surface de détalonnage de la vis est obtenue couramment à partir de l'*idée fausse* ⁽²⁾ que le profil de la vis théorique doit être rectiligne en section axiale, mais, comme on constate qu'un tel profil donne lieu à des « interférences », on le retouche *empiriquement* pour obtenir un profil donnant des résultats satisfaisants, lequel doit être précisément une section de l'hélicoïde développable équivalent à la vis-mère.

En outre, et contrairement à une opinion courante ⁽³⁾, l'engrenage hélicoïdal gauche cesse de fonctionner correctement si l'on fait varier l'entre-axes sans modifier l'angle des axes : il y a donc lieu de tenir compte de cette propriété dans la réalisation d'un engrenage gauche à entre-axes variable : par exemple dans la détermination de la position relative du flan et de la vis-mère, après chaque affûtage.

L'hélicoïde développable a trois éléments : le rayon r de son noyau, son angle spiral α et son sens.

Soient φ l'angle de pression, T la trace sur le primitif P de la face plane N de la crémaillère, C le primitif de la roue tangent à P le long de Δ , β l'angle aigu $\widehat{\Delta, T}$, et ξ la caractéristique de N . Le plan d'engrènement π enveloppe par rapport à la roue le noyau c de l'hélicoïde \mathcal{O} engendré par ξ . Soient R et r les rayons de C et c . On a deux relations entre α , β , r , R et φ . De plus, le sens de \mathcal{O} est le même que celui de l'hélicoïde qui serait engendré par T avec C pour noyau. Remarquons qu'un même hélicoïde \mathcal{O} peut être enveloppé par une infinité de crémaillères.

Cela posé, considérons deux roues formant un engrenage gauche hélicoïdal : affectons les notations précédentes de l'indice 1 ou 2 selon la roue envisagée et supposons \mathcal{C}_1 et \mathcal{C}_2 de part et d'autre du primitif des crémaillères en coïncidence. Connaissant β_1 , R_1 , β_2 , R_2 et φ on en déduit α_1 , r_1 , α_2 , r_2 d'une manière unique. De plus, si les angles adjacents à T dans le triangle $T\Delta_1\Delta_2$ sont aigus tous les deux, \mathcal{O}_1 et \mathcal{O}_2 sont de même sens, et

⁽²⁾ Déjà signalée comme telle par M. Pérignon, *Les procédés modernes de taille des engrenages*, Paris, 1931.

⁽³⁾ Énoncée par exemple par M. Pérignon, *Théorie et Technologie des engrenages*, I, p. 229, Paris, 1932.

l'angle des axes est $(\beta_1 + \beta_2)$; sinon \mathcal{O}_1 et \mathcal{O}_2 sont de sens contraires, et l'angle des axes est $|\beta_1 - \beta_2|$.

Inversement, si l'on se donne \mathcal{O}_1 , \mathcal{O}_2 et l'entre-axes d ($d > r_1 + r_2$), on en déduit β_1 , R_1 , β_2 , R_2 et φ d'une manière unique.

En particulier, si $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, on a $\beta_1 = \beta_2$ et la valeur commune β de ces deux derniers angles est donnée par

$$\sin \beta = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{r_1 + r_2}{d}\right)^2 \cot^2 \alpha}};$$

si \mathcal{O}_1 et \mathcal{O}_2 sont de sens contraires, ils définissent bien un engrenage à axes parallèles quel que soit d (et c'est le seul cas où deux hélicoïdes \mathcal{O}_1 et \mathcal{O}_2 peuvent constituer un tel engrenage); mais s'ils sont de même sens, l'angle des axes 2β dépend bien de d ; *a fortiori*, en est-il ainsi dans le cas général.

Remarquons que l'engrenage est à contact linéaire dans les deux cas suivants : (1) $\varphi = 0$ et (2) $\alpha_1 = \alpha_2$ avec \mathcal{O}_1 et \mathcal{O}_2 de sens contraires.

Remarquons enfin que, si A, B, C sont trois roues hélicoïdales successives d'un train d'engrenages à axes parallèles, leurs angles spiraux sont égaux, et, comme A et C sont de même sens, elles engrenent correctement en formant un engrenage gauche : il est facile d'en faire l'expérience.

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Machine pour classer les combustibles liquides d'après leur avance à l'inflammation dans les conditions d'emploi des moteurs à allumage par compression.* Note (1) de **PIERRE CLERGET**, présentée par M. Albert Caquot.

Le délai d'allumage est généralement évalué en nombre de cétène suivant la méthode de M. Boerlage. Sa détermination pratique se fait soit avec un moteur C. F. R. spécial à injection, soit avec le moteur C. F. R à explosion usuel, en utilisant le procédé de détection indiqué par M. Duma-nois. Il était intéressant de vérifier si, pour les variations considérables du nombre de cétène, il y avait concordance entre le nombre de cétène et les délais d'allumage mesurés effectivement.

A cet effet nous avons cherché à réaliser une machine permettant de classer les combustibles dans les conditions se rapprochant le plus possible

(1) Séance du 22 février 1937.

de celles des moteurs. La machine comporte la culasse cylindrique à fenêtre et le procédé d'enregistrement de flamme de M. R. Duchène, adapté pour l'injection en collaboration avec MM. Aubert et Clerget. Ces dispositifs ont déjà fait l'objet de Communications ⁽²⁾. Le mécanisme est entraîné par

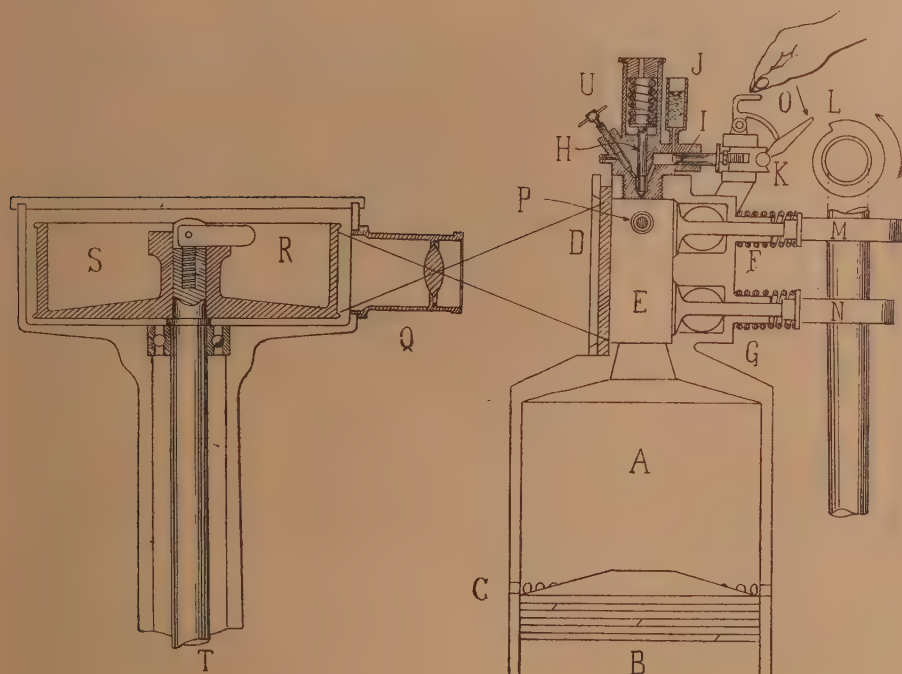


Fig. 1.

Description. — A, cylindre; B, piston; C, orifices à fond de course; D, glace; E, chambre; F, admission; G, échappement; H, aiguille d'injection; I, piston plongeur; J, réservoir de combustible; K, linguet à coulisse; L, came à enclenchement; M, came d'admission; N, came d'échappement; O, levier d'enclenchement; P, couple thermoélectrique; Q, objectif; R, fixation du tambour; S, tambour synchronisé; T, arbre de commande relié au moteur; U, pointeau de purge pour l'amorçage de l'injecteur.

un moteur électrique de façon à réaliser des compressions d'air successives à des vitesses et des taux de compression déterminés. Quand les régimes sont établis on provoque alors une injection, l'allumage se produit et l'on enregistre simultanément la flamme et la montée en pression, le volume de combustible introduit ainsi que sa pression peuvent être réglés.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 1377, et 201, 1935, p. 879.

Fonctionnement. — La machine fonctionne suivant le cycle à quatre temps: l'injection étant réglée vers la fin de compression, au fond de course inférieur la couronne d'orifices rétablit la pression atmosphérique de façon que le volume d'air initial soit constant. La série des compressions élève la température des parois de telle sorte qu'au bout d'un certain temps le couple donne une température constante. A la température choisie, la vitesse étant régulière, on provoque une injection: la suite des opérations d'enregistrement devient automatique. La pression d'injection est déter-

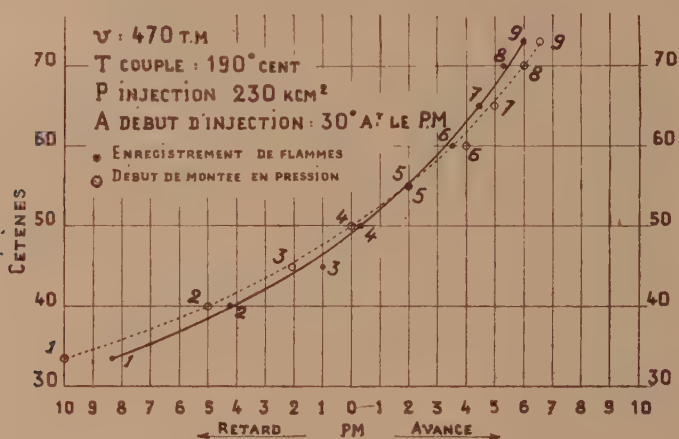


Fig. 2.

minée par la tension du ressort d'aiguille, le volume injecté par la course du piston plongeur, le calage de la came d'enclenchement détermine le début d'injection. L'enregistrement de la flamme s'inscrit sur le film monté sur le tambour synchronisé et marquant le point mort, la montée en pression est enregistrée par un manographe.

M. Bonnier a bien voulu préparer 9 échantillons en partant de produits dont il avait déterminé le nombre de cétène entre 34 et 73. M. Dumanois nous guida de ses conseils. Les résultats sont consignés dans les courbes de la figure 2, la répétition des opérations donna des chiffres constants. On remarque que, de part et d'autre du point mort, il y a décalage entre la courbe représentative du début des flammes et celle des montées en pression, les deux courbes restant très voisines. La relation entre le nombre de cétène et le délai d'allumage n'est pas une loi linéaire. Elle est d'allure hyperbolique.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur les variations de la vitesse angulaire dans un astre fluide.* Note ⁽¹⁾ de M. **PIERRE DIVE**, présentée par M. Jean Chazy.

Les surfaces d'égale densité doivent être de révolution autour de l'axe de rotation Oz . ⁽²⁾ Dans le plan $y=0$, il est commode de définir la position d'un élément par le demi-petit axe β de l'ellipse (β) à densité constante ρ sur laquelle il se trouve, et par son anomalie excentrique ν . Nous avons établi ⁽³⁾ que la vitesse angulaire ω de l'élément (β, ν) est donnée par la formule suivante qui n'est pas spéciale aux stratifications ellipsoïdales :

$$(1) \quad \omega^2 = \Omega + \frac{1}{\rho} \int_{\beta}^{b_e} \rho \frac{\partial \Omega}{\partial \beta} d\beta;$$

b_e est le demi-petit axe de la couche extérieure (b_e) et Ω une fonction de β et ν . Les variations de $\omega^2(\beta, \nu)$ sur (β) dépendent de la dérivée

$$(2) \quad \frac{\partial \Omega}{\partial \nu} = 2\pi f \sin 2\nu \frac{\beta^4}{\alpha^2} \int_0^{\beta} \frac{1+k^2}{k^3} \frac{s^5}{(1+s^2)^2} \frac{(\tau^2-s^2)^2}{(s^4 z^2 + k^2 b^2)} (-q'b) db;$$

f est la constante de la gravitation universelle, α est le demi-grand axe de la couche (β) , a sera celui de la couche (b) ; k, τ, s sont les *aplatissements* (rapport des demi-axes focaux c, γ, c aux demi-petits axes b, β, b') respectifs de la couche attirante (b) , de la couche (β) ($b < \beta$), et de l'ellipse (b') , homofocale de (b) et passant au point (β, ν) ; q est la densité de (b) ⁽⁴⁾.

Soit λ le produit par β^4/α^2 de la quantité sous le signe somme de l'intégrale (2). Si $\tau > s$ ($b' > \beta$), on a

$$\lambda < \left(\frac{\beta}{a'}\right)^4 \left(\frac{a}{\alpha}\right)^2 \left(\frac{b}{b'}\right)^5 (-q') \tau^4,$$

où a' est le demi-grand axe de (b') ; si $\tau < s$ ($b' < \beta$), on a, puisque $s = kb/b'$,

$$\lambda < \left(\frac{\beta}{a'}\right)^4 \left(\frac{a}{\alpha}\right)^2 \left(\frac{b}{b'}\right)^5 (-q') k^4.$$

⁽¹⁾ Séance du 22 février 1937.

⁽²⁾ Cf. P. DIVE, *Rotations interne des astres fluides*, Paris 1930, p. 6.

⁽³⁾ *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 277.

⁽⁴⁾ Cf. P. DIVE, *Rotations internes des astres fluides*, p. 64.

Or $\beta < a'$, $a < \alpha$, $b < b'$, $s < k < K$. En posant $A = 2\pi f(\rho_0 - \rho_e)^{(5)}$, on a donc, en toute hypothèse,

$$(3) \quad \frac{\partial \Omega}{\partial \nu} < \alpha K^4.$$

D'où une limitation identique pour $(\partial \omega^2 / \partial \nu)^{(6)}$.

Par suite si, dans le cas des faibles aplatissements, on néglige, en première approximation, les termes de l'ordre de K^4 , on pourra regarder chaque couche (β) comme tournant d'un seul bloc (7) .

Cette conclusion n'implique nullement que la condition

$$\left(\frac{\partial \omega^2}{\partial z^2} \right)_{x^3} = 0 \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial \omega^2}{\partial \beta} \right)_{x^3} = 0$$

soit satisfaite en première approximation (8) . De (1), on déduit que les équations

$$\left(\frac{\partial \omega^2}{\partial \beta} \right)_{x^3} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \beta} \right)_{x^3} = 0$$

sont équivalentes. Tant qu'elles ne sont pas vérifiées, il n'est pas possible de substituer (même en première approximation) Ω à ω^2 (9) . Or on a (10)

$$\begin{aligned} (1) \quad \frac{1}{4\pi f} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \beta} \right)_{x^3} &= \frac{\beta^4}{\alpha^4} \left[\rho_e \frac{1+k^2}{k^3} (k_e - \arctang k_e) - \int_0^\beta \frac{1+k^2}{k^3} (s - \arctang s) q'_0 db \right. \\ &\quad \left. - \int_\beta^{b_e} \frac{1+k^2}{k^3} (k - \arctang k) q'_0 db \right] \frac{d\tau^2}{d\beta} \\ &\quad - \frac{\beta^2}{\alpha^2} \int_0^\beta \frac{1+k^2}{k^3} \frac{s^2}{(1+s^2)^2} (\tau^2 - s^2) \frac{\partial s}{\partial \beta} q'_b db. \end{aligned}$$

Développons le second membre de (4) suivant les puissances crois-

(5) ρ_e : densité superficielle.

(6) Cf. P. DIVE, *Le champ de la pesanteur et l'ellipsoïde fluide hétérogène en rotation* (Thèse, Genève, 1926, p. 91). Si $q = \rho^2(1 - mb^2)$ (loi de Roche), $M = 2\pi f \rho_0 m$ est une constante indépendante de β .

(7) Pour une stratification en couches homothétiques et la loi des densités de Roche, M. Perrin a tiré de nos formules générales: $\omega^2 = A + B(\rho + \rho_e \rho^{-1}) - Cx^2$, où, effectivement, A et B sont de l'ordre de k^2 , tandis que C est de l'ordre de k^4 .

(8) Il faut, en effet, éviter de confondre, les dérivées $(\partial \omega^2 / \partial z^2)_\beta$ et $(\partial \omega^2 / \partial z^2)_{x^3}$. Voir ALEX. VÉRONNET, dans le fascicule 2 du tome 4 du *Traité de Mécanique rationnelle* de P. APPELL, nos 77, 78, 79.

(9) Cf. ALEX. VÉRONNET, *Loc. cit.*, nos 62, 77, 78 (remarque finale), 79, 91, 91, 114, 119; Ω et ω^2 sont du même ordre et l'erreur est égale au second terme du deuxième membre de (1).

(10) P. DIVE, *Rotations internes des astres fluides*, p. 65.

santes de k^2 , τ^2 , s^2 , $d\tau^2/d\beta$, considérés comme des infiniment petits du premier ordre, et égalons à zéro la fonction asymptotique obtenue en négligeant les infiniment petits du second ordre, on retrouve l'équation célèbre de Clairaut. *En première approximation, elle est nécessaire et elle suffit pour exprimer que la masse fluide tourne en bloc.*

Ce procédé met en évidence la nécessité d'assimiler $(d\tau^2/d\beta)$ à un infiniment petit du premier ordre.

ASTROPHYSIQUE. — *Émission des bandes de CO⁺ dans la tête de la comète Peltier (1936, a).* Note de M. JEAN DUFAY, M^{lle} MARIE BLOCH et M. JOHN ELLSWORTH, présentée par M. Charles Fabry.

1. L'étude microphotométrique de neuf clichés obtenus du 15 au 28 juillet 1936, avec deux prismes-objectifs, nous a permis de mesurer les longueurs d'onde de plus de 250 radiations émises dans la tête et le noyau de la comète Peltier. Nous n'avons par contre obtenu aucune image de la queue.

Les images les plus intenses de la tête sont fournies comme d'ordinaire par le spectre de Swan, caractérisé par les suites $\nu' - \nu'' = +2, +1, 0, -1$ et -2 , et surtout par le spectre violet du cyanogène, caractérisé par les suites $\nu' - \nu'' = -2, -1$ et 0 , dont la dernière donne les images les plus étendues de la chevelure. Le spectre rouge du cyanogène doit être en grande partie responsable de la forte émission observée dans le rouge; les bandes les plus apparentes sont celles des suites $\nu' - \nu'' = -3$ et -4 , mais les suites -5 , et -6 semblent également représentées.

En dehors de ces bandes classiques, nous retrouvons la plupart des radiations d'origine inconnue qui, d'après Baldet (¹), caractérisent les noyaux cométaires et nous observons beaucoup de radiations nouvelles, sur lesquelles nous reviendrons prochainement.

2. Nous voulons insister plus particulièrement dans cette Note sur la présence, dans le spectre de la tête, des bandes de CO⁺, caractéristiques des queues, et qui passent encore souvent pour être strictement localisées dans celles-ci.

Dans le tableau ci-après, nous reproduisons, d'après Baldet (*loc.*

(¹) F. BALDET, *Thèse*, Paris, 1926, p. 53.

cit., p. 82), la liste, complète de 3790 à 5000 Å, des bandes de CO^- excitées par choc électronique, avec leurs intensités relatives. En regard, nous inscrivons les radiations que nous pouvons leur faire correspondre dans la tête de la comète; leurs intensités ont été numérotées de 0 à 10 d'après l'ensemble de nos enregistrements.

(8)	$\left\{ \begin{array}{ll} 3795,6 & 3794,7 \end{array} \right\}$	(2)		(4)	$\left\{ \begin{array}{ll} 4378,9 & 4381,4 \end{array} \right\}$	C^2
	$\left\{ \begin{array}{ll} 3797,4 & 3798,3 \end{array} \right\}$	(3)			$\left\{ \begin{array}{ll} 4403,3 & 4401,2 \end{array} \right\}$	(2)
	$\left\{ \begin{array}{ll} 3888,5 & 3887,8^* \end{array} \right\}$	(3)			$\left\{ \begin{array}{ll} 4406,2 & 4406,1 \end{array} \right\}$	(3)
(5)	$\left\{ \begin{array}{ll} 3890,5 & 3891,1 \end{array} \right\}$	(4)		(5)	$\left\{ \begin{array}{ll} 4518,0 & 4519,5 \end{array} \right\}$	(3)
	$\left\{ \begin{array}{ll} 3908,0 & 3906,0^* \end{array} \right\}$	(3)			$\left\{ \begin{array}{ll} 4521,0 & 4523,0 \end{array} \right\}$	(4)
	$\left\{ \begin{array}{ll} 3909,9 & 3910,0^* \end{array} \right\}$	(4)				
	$\left\{ \begin{array}{ll} 3997,2 & 3998,5^{**} \end{array} \right\}$	(3)			$\left\{ \begin{array}{ll} 4539,4 & 4538,1^* \end{array} \right\}$	(3)
(9)	$\left\{ \begin{array}{ll} 3999,5 & 4002,1^{**} \end{array} \right\}$	(4)		(8)	$\left\{ \begin{array}{ll} 4542,6 & 4543,6 \end{array} \right\}$	(1)
	$\left\{ \begin{array}{ll} 4017,6 & 4017,8 \end{array} \right\}$	(4)			$\left\{ \begin{array}{ll} 4565,8 & 4567,0 \end{array} \right\}$	(3)
	$\left\{ \begin{array}{ll} 4019,8 & 4020,5^{**} \end{array} \right\}$	(5)			$\left\{ \begin{array}{ll} 4568,7 & 4571,3 \end{array} \right\}$	(4)
	$\left\{ \begin{array}{ll} 4117,3 & 4116,8 \end{array} \right\}$	(3)		(1)	$\left\{ \begin{array}{ll} 4663,5 & 4664,6 \end{array} \right\}$	(4)
(1)	$\left\{ \begin{array}{ll} 4119,4 & 4119,9 \end{array} \right\}$	(4)			$\left\{ \begin{array}{ll} 4667,6 & 4670,2 \end{array} \right\}$	(3)
	$\left\{ \begin{array}{ll} 4138,9 & 4137,0^{**} \end{array} \right\}$	(5)			$\left\{ \begin{array}{ll} 4683,4 & 4686,6 \end{array} \right\}$	C_2
	$\left\{ \begin{array}{ll} 4140,4 & 4142,0^* \end{array} \right\}$	(3)		(7)	$\left\{ \begin{array}{ll} 4711,2 & 4714,5 \end{array} \right\}$	$4713,4^{**}$ (4) (C^2)
(2)	$\left\{ \begin{array}{ll} 4130,6 & 4128,6 \end{array} \right\}$	(3)				
	$\left\{ \begin{array}{ll} 4132,5 & 4132,5 \end{array} \right\}$	(4)			$\left\{ \begin{array}{ll} 4836,6 & 4836,2^* \end{array} \right\}$	(2)
	$\left\{ \begin{array}{ll} 4151,9 & \end{array} \right\}$	CN		(3)	$\left\{ \begin{array}{ll} 4839,6 & 4841,7^* \end{array} \right\}$	(3)
	$\left\{ \begin{array}{ll} 4153,8 & \end{array} \right\}$		$\left\{ \begin{array}{ll} 4865,8 & 4867,0 \end{array} \right\}$	(3)		
(2)	$\left\{ \begin{array}{ll} 4244,1 & \end{array} \right\}$				$\left\{ \begin{array}{ll} 4869,0 & 4872,3 \end{array} \right\}$	(4)
	$\left\{ \begin{array}{ll} 4246,2 & 4246,3 \end{array} \right\}$	(4)				
	$\left\{ \begin{array}{ll} 4248,5 & 4249,8 \end{array} \right\}$	(2)			$\left\{ \begin{array}{ll} 4879,5 & 4878,3 \end{array} \right\}$	(2)
(10)	$\left\{ \begin{array}{ll} 4251,3 & 4252,9^* \end{array} \right\}$	(5)		(3)	$\left\{ \begin{array}{ll} 4883,9 & 4884,9 \end{array} \right\}$	(3)
	$\left\{ \begin{array}{ll} 4271,3 & 4271,8 \end{array} \right\}$	(3)			$\left\{ \begin{array}{ll} 4911,0 & 4909,9 \end{array} \right\}$	(2)
	$\left\{ \begin{array}{ll} 4273,9 & 4276,4 \end{array} \right\}$	(4)			$\left\{ \begin{array}{ll} 4914,5 & 4915,7 \end{array} \right\}$	(4)

Malgré le nombre des superpositions possibles ou certaines de radiations étrangères (indiquées respectivement par un ou deux astérisques), ce Tableau ne laisse aucun doute sur la présence des bandes de CO^+ . La structure des doublets est particulièrement caractéristique et nous trouvons généralement, comme il convient, la seconde et la quatrième arête plus intenses que la première et la troisième. Le fait que nos longueurs d'onde sont, pour la plupart, un peu supérieures à celles de Baldet (différence moyenne + 0,5 Å), s'explique facilement, puisqu'il s'agit de bandes dégradées vers le rouge dont nous mesurons le maximum sur des spectres

peu dispersés (48 Å par millimètre entre H_γ et H_ϵ). Les longueurs d'onde mesurées dans les queues des comètes s'écartent habituellement davantage et dans le même sens des longueurs d'onde mesurées au Laboratoire sur des spectres plus dispersés.

3. Dans ses recherches théoriques sur l'excitation des spectres cométaires, Wurm ⁽²⁾ a montré que si l'absence des bandes de C_2 et CN dans les queues pouvait s'expliquer par la vie plus courte de ces molécules exposées au rayonnement solaire, au contraire, *l'absence des bandes de CO^+ dans les têtes ne s'expliquait pas*. Il ajoute que l'aspect de nombreux spectrogrammes l'a convaincu de leur présence dans les têtes.

Effectivement, les bandes de CO^+ étaient émises avec une intensité notable dans la tête de la comète Peltier, *alors que le spectre de la queue était trop faible pour pouvoir être photographié dans les mêmes conditions*. En faisant varier la hauteur de la bande spectrale enregistrée, nous avons pu nous assurer que l'émission s'étendait même jusqu'au voisinage immédiat du noyau. Le fait est sans doute général et l'analyse microphotométrique des clichés obtenus sur les comètes passées permettrait de s'en assurer aisément.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les moments d'impulsion dans la théorie du photon de M. L. de Broglie*. Note de M. JULES GÉHÉNIAT, présentée par M. Louis de Broglie.

1. *Les densités de valeur moyenne*. — On sait que la théorie du photon de M. L. de Broglie introduit 16 fonctions d'onde Φ_{ik} ($i, k = 1, \dots, 4$). Il revient au même de connaître ces 16 Φ_{ik} que de connaître 16 fonctions linéaires linéairement indépendantes des Φ_{ik} . M. L. de Broglie définit de cette façon un invariant I_4 ; un vecteur A_x, A_y, A_z, V (le potentiel électromagnétique), un tenseur antisymétrique de rang deux (les champs électrique E et magnétique H), un tenseur complètement antisymétrique de rang trois $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \sigma_t$, un tenseur complètement antisymétrique de rang quatre I_2 . On peut, inversement, exprimer les 16 Φ_{ik} en fonction des 16 composantes de ces cinq grandeurs tensorielles, puis remplacer les Φ_{ik} par les expressions ainsi trouvées dans les formules générales donnant les

(²) WURM, *Zeitschrift für Astrophysik*, 8, 1934, p. 281.

densités de valeur moyenne. Nous obtenons alors, notamment pour le vecteur *courant densité*,

$$(1) \quad \begin{cases} \rho u_x = -c \Phi^* \frac{\alpha_1 + \beta_1}{2} \Phi = \frac{i}{4h} ([A^* H]_x + V^* E_x) + \frac{c}{4} I_2^* \sigma_x + \text{conj.}, \\ \rho = \Phi^* \frac{\alpha_1 + \beta_1}{2} \Phi = \frac{i}{4hc} (A^* E) + \frac{1}{4} I_2^* \sigma_t + \text{conj.}, \end{cases}$$

pour le quadrivecteur *spin*,

$$(2) \quad \begin{cases} N_x = h \Phi^* \frac{\beta_1 i \alpha_2 \alpha_3 + \alpha_1 i \beta_2 \beta_3}{2} \Phi = \frac{1}{4c} (-[A^* E]_x + V^* H_x) + \frac{h}{4} i I_1^* \sigma_x + \text{conj.}, \\ N_t = h \Phi^* \frac{\beta_1 i \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 + \alpha_1 i \beta_1 \beta_2 \beta_3}{2} \Phi = \frac{1}{4c} (A^* \cdot H) + \frac{h}{4} i I_1^* \sigma_t + \text{conj.}, \end{cases}$$

et, pour l'*impulsion* p_x, \dots ,

$$(3) \quad \pi_x = i h \Phi^* \frac{\alpha_1 + \beta_1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \Phi = -\frac{1}{4c} \left(A^* \cdot \frac{\partial E}{\partial x} \right) + \frac{1}{4c} \left(E^* \cdot \frac{\partial A}{\partial x} \right).$$

Pour simplifier l'exposé, nous ne considérerons dans la suite que le cas d'une onde monochromatique de fréquence $2\pi\nu = \omega = W/h$.

2. THÉORÈMES. — A. On a, en vertu des équations du photon,

$$(4) \quad \int \Phi^* \frac{\alpha_1 + \beta_1}{2} \rho_x \Phi d\tau = \int \Phi^* \frac{\beta_1 \alpha_1 + \alpha_1 \beta_1}{2} \frac{i h}{c} \frac{\partial \Phi}{\partial t} d\tau = -\mu_0 c \int \Phi^* \frac{\alpha_1 + \beta_1}{2} \Phi d\tau,$$

les intégrations étant étendues à tout l'espace. Les trois membres de (4) ne diffèrent que par des intégrales de surface, et l'on suppose que les Φ_{ik} tendent assez vite vers zéro pour que ces intégrales disparaissent à l'infini. L'expression $-\mu_0 c/2 \cdot \Phi^* (\alpha_1 + \beta_1) \Phi$ est égale à la composante (14) du tenseur classique de Maxwell, plus des termes ne renfermant que les grandeurs non électromagnétiques. Nous ne nous intéressons pas, dans cette Note, à ces termes supplémentaires; leur moyenne dans le temps est nulle en général. Le théorème A exprime que la valeur moyenne de l'impulsion \vec{p} est égale à la valeur moyenne de l'impulsion $\vec{\rho} u W/c^2$ et aussi à la valeur moyenne de l'impulsion $\vec{S} = ([E^* \cdot H] + \text{conj.})/4c$ (unités de Heaviside-Lorentz). Les autres composantes du tenseur de Maxwell s'obtiennent aisément; remarquons que ce tenseur n'est pas du type canonique des densités d'éléments de matrice de la théorie du photon.

B. On a, sous les mêmes conditions qu'en A,

$$(5) \quad \int (x\pi_y - y\pi_x) d\tau + \int N_z d\tau = \int (xP_y - yP_x) d\tau \\ \left(P_x = ih\Phi^* \frac{\partial_1 \alpha_1 + \alpha_1 \partial_1}{2} - \frac{1}{c} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \rho u_x W/c^2 \right).$$

Le théorème B exprime que la somme des valeurs moyennes du moment d'impulsion orbital M^0 et du moment d'impulsion « de spin » ou intrinsèque M^i est égale à la valeur moyenne du moment d'impulsion M^e calculée à l'aide du vecteur courant. Signalons que M. E. Henriot a étudié ⁽¹⁾, dans la théorie classique de Maxwell, le moment d'impulsion intrinsèque d'une onde électromagnétique. Il a introduit un tenseur du troisième ordre définissant les densités et flux de moment d'impulsion intrinsèque; le tenseur antisymétrique formé par les termes maxwelliens de (2) constitue une partie du tenseur de M. Henriot.

3. *Remarques.* — On voit, sur les formules précédentes, que les grandeurs physiques de la théorie du photon dépendent explicitement des potentiels électromagnétiques. Or, dans la théorie de Maxwell, les potentiels \vec{A} , V peuvent être remplacés par

$$\vec{A} = \vec{A} + \text{grad } f, \quad \varphi = V - \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t}, \\ (7) \quad \Delta f - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = 0.$$

Dans la théorie du photon, on écrira des relations analogues à (7), mais en tenant compte du fait que $\mu_0 \neq 0$; nous ferons ici $\mu_0 \rightarrow 0$, ce qui redonne (7). Ces diverses formes (7) donneront en général des valeurs moyennes différentes pour M^0 , M^i , M^e . Il faut donc s'attendre à ce que la résolution du problème de l'interaction entre la matière et le rayonnement lève l'indétermination (7), car le théorème de conservation des moments d'impulsion exigera une forme bien déterminée des potentiels. La théorie classique du rayonnement fournit des indications sur cette détermination. Considérons en effet le cas d'une onde multipolaire monochromatique. Conformément à la théorie de Maxwell, la valeur moyenne du moment d'impulsion total M^e de l'onde se calcule à l'aide du vecteur de Poynting.

⁽¹⁾ *Les couples de radiation et les moments électromagnétiques (Mém. des Sc. Phys., Paris, 1936, fasc. XXX, p. 1).*

Nous fixerons f dans (7) de telle façon que $M'' + M' = M''$. On voit qu'on satisfait à cette condition en annulant φ . Nous développerons la présente étude dans un autre travail.

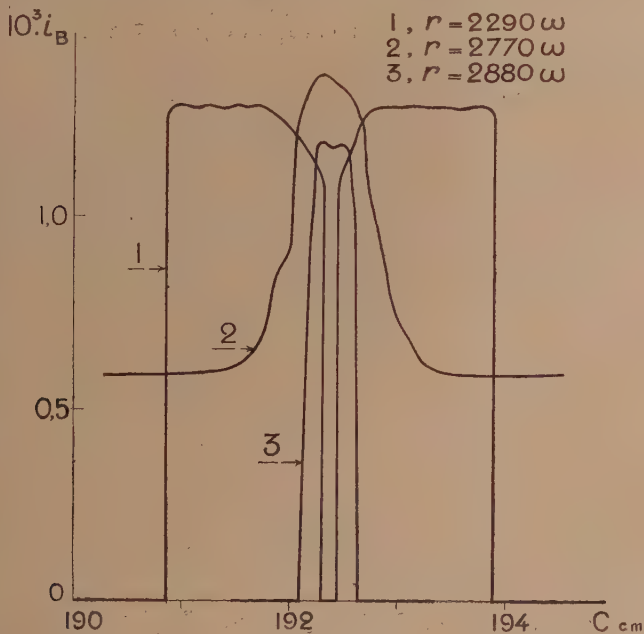
ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'utilisation d'oscillations de relaxation pour la mesure des capacités.* Note ⁽¹⁾ de M. **ROBERT GUILLIEN**, présentée par M. Aimé Cotton.

De nombreuses méthodes utilisent les lampes triodes pour la mesure des capacités ou des constantes diélectriques. En général, on doit comparer la capacité inconnue x à une capacité variable étalonnée C en observant, grâce à un phénomène de résonance, l'égalité de deux valeurs d'un courant i , la courbe i, C ayant la forme en cloche bien connue. Près du maximum la précision n'est pas très grande ($di/dC = 0$), elle est meilleure près de l'un des points d'inflexion si la stabilité est suffisante. Nous avons constaté qu'en utilisant une réaction la courbe de résonance devient d'abord plus pointue, mais prend des formes plus complexes lorsque le récepteur est le siège d'oscillations entretenues.

Nous avons alors cherché à utiliser les oscillations entretenues intermittentes qui peuvent prendre naissance lorsqu'un condensateur c shunté par une résistance r est en série avec un circuit oscillant E_1 entre la grille et la cathode d'une lampe oscillatrice L_1 . Lorsque le système c, r interrompt par relaxation les oscillations de E_1 à une fréquence musicale, le courant plaque i_p de L_1 possède une composante i_n à basse fréquence que l'on peut séparer sans détection par un simple filtre. Le condensateur étalonné C et la capacité à mesurer x sont en parallèle sur un circuit oscillant E_2 dans lequel une lampe L_2 produit des oscillations entretenues pures. Les courbes de résonance i_p, C de formes compliquées ne sont pas plus avantageuses pour les mesures que les courbes en cloche habituelles. Par contre les courbes i_n, C (voir la figure) correspondant à diverses valeurs de r , sont assez simples. En particulier on peut obtenir des courbes (courbe 1) remarquables parce qu'elles présentent une crevasse très étroite : en l'absence de E_2 les oscillations de E_1 sont entretenues pures, mais l'oscillation de E_2 produit la relaxation à basse fréquence, relaxation qui cesse brusquement vers la résonance exacte. Un haut parleur donne deux zones

(¹) Séance du 22 février 1937.

sonores séparées par une étroite bande silencieuse. Pour les mesures on est amené à faire varier la capacité C de façon à pointer successivement les deux bords de la crevasse. Les pointés sont beaucoup plus rapides que par la méthode de résonance ordinaire parce qu'on n'a pas besoin de lire la



valeur du courant, mais qu'il suffit d'observer un seuil de courant ou un seuil sonore.

L_1 et L_2 sont deux pentodes 78 à chauffage indirect de caractéristiques américaines. E_1 et E_2 sont deux circuits Reinartz. Pour éviter que E_1 ne réagisse éventuellement sur E_2 , il n'est pas accordé sur l'oscillation fondamentale de E_2 ($\lambda = 2700^m$), mais sur un harmonique ($\lambda = 450^m$). La relaxation est obtenue par un condensateur c de 1 microfarad shunté par une résistance r variable de 100 à 5000 ohms polarisant positivement la cathode d'environ 10 volts par rapport à la grille de commande. En ajustant les tensions de plaque, d'écran et de cathode, on rend la crevasse très étroite et le seuil bien réversible. On peut alors facilement apprécier une variation de C inférieure à $1/40000^\circ$. On augmenterait encore la sensibilité au détriment de la rapidité en utilisant la variation de i_b le long d'une pente de la crevasse.

L_1 et L_2 sont alimentées par le secteur alternatif. Si la tension du secteur passait de 110 à 85 volts entre deux pointés, l'erreur relative sur x serait augmentée de 6.10^{-5} . Pour éliminer toute erreur due à une variation accidentelle de fréquence, un inverseur permet de substituer au groupe C, x une capacité C_0 restant constante pendant les mesures. Un vernier placé sur E, contrôle que la crevasse de la courbe de résonance ne se déplace pas en substituant C_0 à $C + x$.

Le dispositif précédent, permettant des mesures précises et rapides, convient particulièrement à l'étude de la constante diélectrique des gaz liquifiés où le temps est limité. Pour éliminer les capacités parasites dues aux connexions, nous donnerons à x deux valeurs différentes par un contact intérieur au liquide. La variation de x par changement de forme suivant la méthode de Nernst et Darbord serait, en effet, difficile à réaliser avec précision aux très basses températures.

ÉLECTROCHIMIE. — Sur la structure des dépôts électrolytiques.

Note (1) de M. **PIERRE JACQUET**, présentée par M. Georges Urbain.

On sait que les dépôts électrolytiques métalliques présentent deux types de structure nettement différents : les dépôts de cuivre, argent, plomb, zinc, obtenus à partir des solutions de sels simples, sont formés de cristaux bien distincts tandis que ces mêmes métaux donnent par électrolyse de leurs sels complexes des dépôts formés de microcristaux pratiquement invisibles, même aux forts grossissements. Les métaux du groupe du fer (fer, nickel, cobalt), présentent en général ce deuxième type de structure lorsque l'on électrolyse les solutions de leurs sels simples. On sait aussi qu'un métal donnant normalement des cristaux bien formés peut présenter une structure microcristalline lorsque l'électrolyte est additionné de colloïdes hydrophiles. La raison profonde de ces différences de structure n'a jamais été élucidée complètement. On admet souvent que la croissance normale du cristal est empêchée par l'interposition, soit de composés colloïdaux formés au voisinage de la cathode, soit des colloïdes organiques ajoutés. D'après N. Thon (2), ces substances agissent en se fixant sur les centres actifs de

(1) Séance du 22 février 1937.

(2) *L'électrolyse et la polarisation électrolytique*, Paris, 1934.

l'électrode, les ions hydrogène ou les ions complexes déchargés pouvant jouer le même rôle.

La méthode d'étude des dépôts minces, déjà décrite ⁽³⁾, nous a permis d'observer que l'hydrogène, déchargé à la cathode en même temps que les ions du métal, suffit à expliquer la structure cristalline fine des dépôts des métaux du groupe du fer et de tous les dépôts obtenus dans les électrolytes complexes. Lorsqu'on dépose un métal sur une surface de cuivre coulé, poli électrolytiquement, on peut observer suivant les conditions, soit la continuité parfaite du réseau cristallin, le dépôt s'effectuant sur les centres actifs, soit la formation de nouveaux germes de cristallisation, les centres actifs n'intervenant plus. L'étude systématique de la répartition initiale des dépôts de cuivre (solutions de sulfate et de cyanure complexe), de nickel (solution de sulfate), d'argent et de cadmium (solutions de cyanures), a donné les résultats suivants :

1° Il est possible, en général, de trouver les conditions expérimentales qui correspondent à un accroissement régulier du réseau cristallin de la cathode. En particulier on a pu observer ce phénomène avec les dépôts de cuivre et d'argent obtenus dans les bains de cyanures complexes. Or, on admettait jusqu'à présent que ces dépôts, dont le grain est normalement très fin, ne peuvent pas continuer la structure cristalline d'une cathode constituée d'un petit nombre de gros cristaux ⁽⁴⁾.

2° Le dépôt de nickel est toujours formé de microcristaux, mais dans certaines conditions d'électrolyse ceux-ci apparaissent et se développent, en respectant le réseau cristallin du support.

3° Si le dépôt électrolytique est accompagné de la décharge des ions hydrogène, le réseau cristallin de la cathode n'a plus aucune influence sur la répartition initiale du métal. Ainsi avec une intensité de 25 à 50 milliampères par décimètre carré, le cuivre se dépose, à partir d'un bain de cyanure, avec un rendement de 100 pour 100, et prend la structure du support, tandis qu'avec des densités de courant un peu plus élevées (70 milliampères), la décharge de l'hydrogène apparaît, et le métal ne se dépose plus sur les centres actifs, d'où une structure microcristalline. De même le nickel continue partiellement le réseau de la cathode lorsque le rendement en métal est voisin de 100 pour 100, c'est-à-dire à densité de courant moyenne. Lorsque la formation d'hydrogène

⁽³⁾ P. JACQUET, *Comptes rendus*, 204 1937, p. 172.

⁽⁴⁾ A. PORTEVIN et M. CYMBOLISTE, *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1935, p. 1211.

devient importante (faibles intensités, addition d'eau oxygénée), le dépôt se répartit d'une manière quelconque. Ces deux types de structure sont représentés sur les figures 1 et 2.

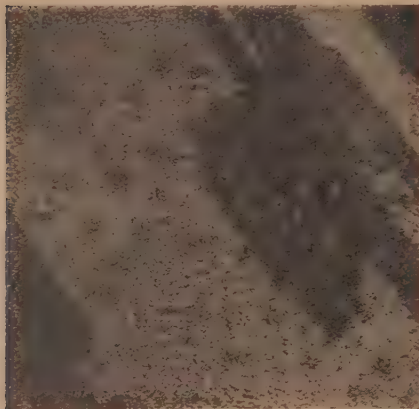


Fig. 1. — Structure d'un dépôt de nickel (0^{mm}_{01}) obtenu avec 0,6 ampères par dm^2 (Gr. 250).

Fig. 2. — Structure d'un dépôt de nickel (0^{mm}_{01}) obtenu avec 0,06 ampères par dm^2 (Gr. 250).

Conclusion. — Ces résultats expérimentaux confirment et précisent l'hypothèse de N. Thon relative à l'inhibition des centres actifs d'une cathode métallique polycristalline. Ils montrent que la décharge des ions hydrogène joue un rôle essentiel dans la structure des dépôts des métaux du groupe du fer et de tous les métaux obtenus dans les bains complexes. L'hypothèse de MacNaughtan ⁽⁵⁾ (structure microcristalline causée par l'inclusion de composés basiques colloïdaux, formés au voisinage de la cathode) pourrait expliquer la structure fine du nickel obtenu avec une décharge importante des ions hydrogène, mais ne peut interpréter les résultats relatifs au cuivre et à l'argent déposés dans les électrolytes complexes.

⁽⁵⁾ D. J. MACNAUGHTAN, G. E. GARDAM et R. A. F. HAMMOND, *Trans. Faraday Soc.*, 29, 1933, p. 729.

MAGNÉTISME. — *Les discontinuités d'aimantation en champ alternatif.*

Explication des fréquences multiples apparaissant lors de la ferro-résonance.

Note ⁽¹⁾ de MM. ST. PROCOPIU et G. VASILIU, présentée par M. Aimé Cotton.

Si l'on fait passer un courant alternatif dans un fil de fer ou de nickel, on obtient, dans une bobine dont les spires entourent le fil, des effets d'induction dus aux discontinuités d'aimantation, tant que l'intensité du courant alternatif axial dépasse une valeur I , telle que le champ magnétique circulaire $H = 2I/10r$ (r étant le rayon du fil), soit égal au champ coercitif de la substance ferromagnétique. Le phénomène, découvert par l'un de nous ⁽²⁾, et nommé *effet Barkhausen circulaire*, est dû au retournement des particules aimantées élémentaires dans des plans autres que ceux de l'aimantation circulaire. Cet effet a été retrouvé ⁽³⁾ dans le cas du champ circulaire continu lorsque celui-ci varie.

Nous nous sommes proposé d'étudier les discontinuités d'aimantation en champ alternatif circulaire au moyen de l'oscillographe.

Le fil, de fer ou de nickel, de 0^{mm},5 de diamètre et de 20 à 40^{cm} de longueur se trouve disposé suivant l'axe d'une petite bobine de 5^{mm} d'épaisseur et de 5000 spires. La bobine induite est mise en relation avec la grille d'un amplificateur à résistances et à 3 lampes pentodes. L'amplificateur est relié à un oscillographe bifilaire Blondel (modèle Vasilieu).

On s'est assuré que le courant alternatif, qui passe par le fil de fer, ne présentait pas de déformations dues aux transformateurs, et les expériences étaient exécutées vers le soir, lorsque le réseau électrique de la ville était surchargé, afin d'éviter les harmoniques supérieurs.

Résultats expérimentaux. — 1^o Les discontinuités d'aimantation en courant alternatif axial apparaissent pour les maxima et minima du courant alternatif, c'est-à-dire pour des valeurs du champ circulaire qui dépassent le champ coercitif de la substance. La bobine induite étant disposée au milieu du fil, les inductions, correspondant au maximum du champ, se font d'abord dans un sens, puis dans l'autre, suivant la propagation du champ

⁽¹⁾ Séance du 22 février 1937.

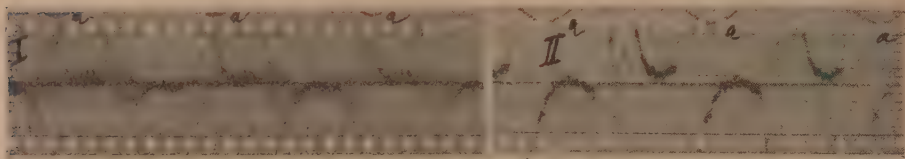
⁽²⁾ ST. PROCOPIU, *J. de Physique*, 7^e série, 1, 1930, p. 308; *Annales de l'Univ. de Jassy*, 23, 1937, p. 168.

⁽³⁾ R. M. BOZORTH et J. F. DILLINGER, *Phys. Review*, 41, 1932, p. 345.

le long du fil; de sorte que le courant induit global présente une fréquence double de celle du courant alternatif axial. La figure ci-contre montre, pour le fer (I) et pour le nickel (II), les discontinuités d'aimantation qui apparaissent aux maxima (a) et aux minima du courant alternatif axial.

2° Le fil étant soumis à une traction, le courant axial fait augmenter les discontinuités dans le cas du nickel, en accord avec les expériences de Forrer sur le nickel (¹), et les fait diminuer dans le cas du fer.

3° Les mêmes phénomènes apparaissent lors d'une aimantation trans-



versale du fil. La bobine magnétisante est blindée par plusieurs boîtes en fer, et la bobine induite étant disposée à une distance d'une dizaine de centimètres, le courant induit présente une fréquence double.

4° L'effet Barkhausen, dû au courant alternatif, explique les phénomènes de doublement de la fréquence, rencontrés par Ognos (1918), Kasarnowski (1924), Rouelle (1934) (²), pour les circuits alternatifs qui contiennent en série une bobine à noyau de fer et un condensateur, ce qu'on nomme le cas de la ferro-résonance. Les discontinuités d'aimantation dues au champ alternatif étant nombreuses et se reproduisant d'une manière périodique, une capacité favorise plus certaines discontinuités plutôt que d'autres; ce qu'on peut observer lorsque la bobine induite est reliée à la grille de l'amplificateur à travers un condensateur.

Par suite *le fer ou le nickel, par les discontinuités d'aimantation en champ alternatif, est l'origine de tous les harmoniques, entiers ou fractionnaires, stables ou éphémères*, qui apparaissent dans un circuit comprenant une bobine à noyau de fer.

(¹) R. FORRER, *J. de Physique*, 7, 1926, p. 109.

(²) E. ROUELLE, *Revue générale de l'Électricité*, 36, 1934, p. 715-738, 763-780, 795-819, 841-858 et surtout p. 778.

MAGNÉTISME. — *Recherches sur le ferromagnétisme de l'alun de fer ammoniacal.* Note ⁽¹⁾ de MM. **NICOLAS KÜRTI**, **PAUL LAINÉ** et **FRANZ SIMON**, présentée par M. Aimé Cotton.

Nos expériences antérieures ⁽²⁾ sur la démagnétisation adiabatique de l'alun de fer, ont montré que cette substance devient ferromagnétique aux températures très basses. Nous avons repris cette étude en utilisant un échantillon en forme d'ellipsoïde de révolution (diamètre : 13^{mm}, longueur : 78^{mm}), ce qui permet d'évaluer le champ démagnétisant. Les températures T^* ont été repérées comme auparavant dans une échelle arbitraire obtenue en extrapolant la loi de Curie ⁽³⁾.

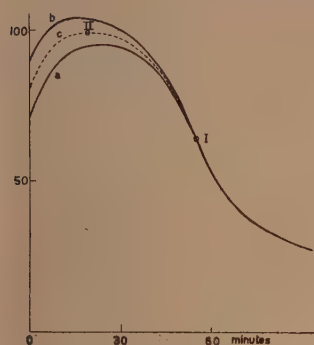


Fig. 1.

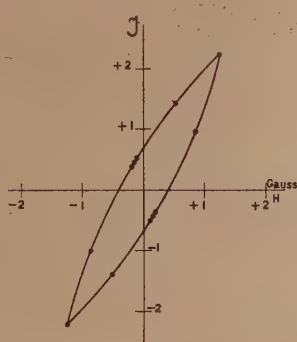


Fig. 2.

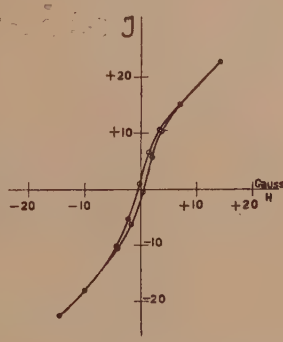


Fig. 3.

Variation du magnétisme rémanent en fonction de la température. — L'échantillon, une fois désaimanté, a été chauffé en utilisant des rayons γ et la susceptibilité, ainsi que la rémanence, ont été déterminées en fonction du temps. Nous donnons dans la figure 1 les résultats d'une série de mesures. Les branches *a* et *b* représentent, en unités arbitraires, les changements d'aimantation quand on supprime un champ extérieur de 1,5 gauss (*a*), puis, quand on établit un champ de 1,5 gauss de sens con-

⁽¹⁾ Séance du 22 février 1937.

⁽²⁾ N. KÜRTI, P. LAINÉ, B. V. ROLLIN et F. SIMON, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1576.

⁽³⁾ Pour le calcul des T^* nous n'avons pas tenu compte du champ démagnétisant. Leurs valeurs correspondent donc à cet ellipsoïde particulier.

traire (*b*). La courbe moyenne (*c*) donne l'aimantation dans un champ extérieur de 1,5 gauss, tandis que la différence des ordonnées mesure le magnétisme rémanent. On voit que la rémanence décroît quand on chauffe la substance et qu'elle disparaît au point I ($T^* = 0^{\circ},016_7$). La courbe *c* présente un maximum au point II ($T^* = 0^{\circ},010_8$), situé dans la région du ferromagnétisme. En dehors de l'ambiguïté de T^* due au maximum, il est plus rationnel de caractériser l'état de la substance par le rapport du champ initial H_i et de la température avant désaimantation T_i , rapport qui détermine son entropie. On trouve ainsi, pour I, 12 Kgauss/degré et, pour II, 20 Kgauss/degré. La température la plus basse obtenue avec cette substance correspond à 40 Kgauss/degré et $T^* = 0^{\circ},015_8$.

Courbes d'hystérèse. — La courbe de la figure 2 a été obtenue à la température la plus basse mentionnée plus haut en faisant varier le champ extérieur entre + 2,4 et - 2,4 gauss. Les ordonnées représentent l'aimantation, les abscisses le champ intérieur, c'est-à-dire le champ extérieur moins le champ démagnétisant. (Au champ extérieur de 2,4 gauss correspond seulement un champ intérieur de 1,3 gauss.) La courbe de la figure 3 a été déterminée dans la région du maximum avec un champ extérieur maximum de 23 gauss. Le champ coercitif est sensiblement le même dans les deux cas : 0,4 gauss. Pour le magnétisme rémanent, on trouve, d'après la figure 2, 0,6 et, d'après la figure 3, 1,8 CGS. La figure 3 montre aussi qu'à partir d'un champ voisin de 10 gauss les phénomènes sont réversibles. La quantité de chaleur dégagée par cycle est, pour la figure 2, 1,3 erg/cm³ et, pour la figure 3, 8,5 erg/cm³. Il faut, bien entendu, tenir compte du fait que ces courbes d'hystérèse sont inévitablement des adiabatiques et que les courbes isothermes peuvent être un peu différentes. Quant à la grandeur de l'aimantation spontanée, on ne peut pas la déduire directement de ces mesures magnétiques. Cependant, le fait que l'entropie à la température la plus basse n'est que les cinq centièmes de la valeur $R \cdot \text{Log}_e 2$ correspondant au désordre complet des aimants élémentaires^(*), montre que l'aimantation spontanée qui, elle aussi, mesure l'état d'ordre, devrait être voisine de la saturation absolue. La saturation absolue de l'alun de fer étant voisine de 100 CGS, le fait que les aimantations mesurées à la température la plus

(*) L'entropie magnétique totale de l'alun de fer à haute température est $R \cdot \text{Log}_e 6$ (Cf. *Proc. Roy. Soc.*, 149, 1935, p. 154), mais le champ électrique du réseau la réduit à $R \cdot \text{Log}_e 2$ dans la région de température en question.

basse sont beaucoup plus petites, suggère que l'alun de fer — ou du moins notre échantillon — est magnétiquement assez dur.

Nous donnons ci-après une liste de sels qui, d'après nos expériences, deviennent ferromagnétiques, en indiquant pour chacun d'eux les valeurs de H_i/T_i et de T^* correspondant au point de Curie ainsi que le rapport (mis entre parenthèses) du diamètre de l'échantillon étudié à sa longueur :

	(H_i/T_i)	T^*	
$\text{CsTi}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots$	26	0,004	(1/4)
$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots$	~ 15	$\sim 0,02$	(1/2, 5)
$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2, 12\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots$	12	0,017	(1/6)
$(\text{NH}_4)_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots$	~ 7	0,10	(1/2, 5)
$\text{K}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots$	~ 7	$\sim 0,3$	(1/3)

Nous signalons enfin que nous avons déterminé l'échelle absolue des températures pour l'alun de fer et trouvé que la température du point de Curie est $T = 0,03_4^\circ\text{K}$.

SPECTROSCOPIE. — *La position des bandes (CH) des dérivés halogénés des carbures saturés et le moment électrique de ces molécules.* Note de M. **PIERRE BARCHEWITZ**, présentée par M. Aimé Cotton.

Cette Note a pour but de montrer la relation qui existe entre la position des bandes (CH) des dérivés halogénés des carbures et la répartition des charges électriques à l'intérieur de la molécule.

Barnes et Fulweiler ⁽¹⁾ croyaient que la différence dans la position des bandes des dérivés du benzène était due à un effet de *masse*, Freymann ⁽²⁾ a indiqué que cette hypothèse était erronée, le déplacement des bandes (CH=) étant fonction du moment électrique des groupements substitués au benzène.

POSITION DES BANDES (CH). — *a. Dérivés halogénés ne renfermant que des groupements (CH).* — Le spectre de ces composés est formé de bandes très fines (largeur de 50 à 75 Å). Les bandes du chloroforme et du bromoforme ont sensiblement les mêmes positions, tandis que celles du pentachloréthane et de l'heptachloréthane sont déplacées vers les grandes longueurs d'onde.

⁽¹⁾ *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 1927, p. 2034.

⁽²⁾ *Ann. de Physique*, **10**, 1933, p. 300.

Le tableau ci-dessous donne la position des bandes principales (3^e et 4^e harmoniques de la bande fondamentale vers 3^u,5) de quelques composés.

Corps.	λ du troisième harmonique en Å.	λ du quatrième harmonique en Å.	Moment électrique de la molécule.
Chloroforme.....	8838	7233	1,05. 10 ⁻¹⁸
Bromoforme.....	8836	7233	1,0. 10 ⁻¹⁸
Pentachloréthane.....	8938	7294	1,0. 10 ⁻¹⁸
Tétrachloréthane symétrique...	8941	7297	1,6. 10 ⁻¹⁸
Dichloroacétylchloride.....	8896	7266	?

La bande (CH), la plus intense des carbures à chaîne normale, se trouve au voisinage de 9200 Å. On observe donc un très grand déplacement de la bande (CH) du chloroforme et du bromoforme vers les grandes fréquences par rapport à la bande (CH) des carbures saturés, le vibreur (CH) se trouve perturbé par les moments électriques des trois groupements (C-Cl); au contraire, le pentachloréthane à un chlore remplacé par le groupement (CCl³) qui se trouve à une distance suffisamment grande du vibreur (CH) pour que le moment électrique de ce radical ne produise pas d'effet appréciable, on doit donc s'attendre à un déplacement beaucoup moins grand vers les grandes fréquences. On peut montrer que le tétrachloréthane symétrique a deux vibreurs (CH) qui sont sensiblement perturbés de la même façon que le vibreur (CH) du pentachloréthane; l'expérience montre en effet que la position des bandes (CH) de ces deux composés est à peu près la même.

On voit donc que les déplacements des bandes sont liés à la répartition géométrique des charges électriques dans la molécule.

b. Dérivés hlogénés ne renfermant que le groupement (CH²). — Les bandes de ces composés sont doubles ou dissymétriques. On constate pour le bromure de méthylène un très grand déplacement; ce fait peut s'expliquer de la même façon que précédemment. Le tableau ci-dessous donne les positions des bandes (CH²) pour quelques composés.

Corps.	λ du 3 ^e harmon. en Å.	λ du 4 ^e harmon. en Å.	Moment électrique de la molécule.
Bromure de méthylène....	8831	7232	1,39. 10 ⁻¹⁸
Dibromoéthane symét....	8940	7299	1,4. 10 ⁻¹⁸
	9019	?	
Dichloroéthane symét....	8952	7312	1,8. 10 ⁻¹⁸
	9023	?	
Bromochloroéthane.....	8963	7318	0,92-1,19. 10 ⁻¹⁸
	9034	?	

c. Dérivés halogénés ne renfermant que le groupement (CH³). — Les bandes de ces composés sont formées de trois composantes; deux composantes ont une grande intensité (*i*) et la troisième est très faible (*f*). Le tableau ci-dessous donne les positions de ces bandes.

Corps.	λ du 3 ^e harmon. en Å.	λ du 4 ^e harmon. en Å.	Moment électrique de la molécule.
Chlorure de butyle tertiaire.	$\left\{ \begin{array}{l} 9038 \text{ (i)} \\ 9162 \text{ (i)} \\ 9349 \text{ (f)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7403 \text{ (i)} \\ 7468 \text{ (i)} \\ 7614 \text{ (f)} \end{array} \right.$	$2,14 \cdot 10^{-18}$
Bromure de butyle tertiaire.	$\left\{ \begin{array}{l} 9067 \text{ (i)} \\ 9190 \text{ (i)} \\ 9372 \text{ (f)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7414 \text{ (i)} \\ 7486 \text{ (i)} \\ 7619 \text{ (f)} \end{array} \right.$	$2,2 \cdot 10^{-18}$
Bromure d'isopropyle.	$\left\{ \begin{array}{l} 9067 \text{ (i)} \\ 9175 \text{ (f)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7404 \text{ (i)} \\ 7498 \text{ (f)} \end{array} \right.$	$2,09 \cdot 10^{-18}$

Pour les composés halogénés à chaîne carbonée plus longue, certains vibrateurs (CH) se trouvant au voisinage de l'halogène devraient être plus influencés que les vibrateurs (CH) en bout de chaîne, on n'observe cependant qu'un nombre réduit de bandes et tout se passe, pour la position des bandes (CH), comme si seul le moment électrique total de la molécule intervenait.

Signalons que les composantes des bandes (CH) sont d'autant plus fines que le poids de l'halogène est plus élevé, c'est ainsi que les composantes du bromure d'éthyle sont à peine observables, tandis que l'iodure d'éthyle présente très nettement quatre composantes. Ce fait paraît général pour tous les autres composés étudiés.

On peut donc conclure que la position des bandes (CH) ne dépend pas du poids des halogènes, ni du moment électrique total de la molécule, mais des moments électriques partiels, en tenant compte de leur direction et de leur distance au vibrateur envisagé.

SPECTROCHIMIE. — *Sur l'excitation par résonance du doublet fondamental du cuivre dans la vapeur de chlorure cuivreux.* Note de M. JEAN TERRIEN, présentée par M. Aimé Cotton.

Lorsqu'on projette dans la vapeur de chlorure cuivreux, au moyen d'un condenseur en quartz, l'image d'une étincelle entre électrodes métalliques,

on excite une fluorescence dont le spectre comprend principalement : 1° les bandes de CuCl , que nous avons étudiées dans une Note récente (1); 2° le doublet fondamental du cuivre $\lambda 3247,550 - 3273,967 \text{ \AA}$, $1^2\text{S} - 2^2\text{P}_{1,2}$. C'est ce doublet, que nous appellerons doublet du cuivre, dont nous voulons dans cette Note étudier les conditions et le mécanisme d'excitation.

Si l'on disperse la lumière excitatrice en faisceaux monochromatiques, pour employer la méthode des spectres croisés déjà décrite (1), on obtient simultanément une série de spectres de fluorescence excités chacun par l'un de ces faisceaux : mais sur un cliché normalement posé, où l'on voit toujours les bandes de CuCl , aucun ne montre le doublet du cuivre. Cependant, en prolongeant la durée d'exposition, et en employant une étincelle entre électrodes de cuivre, on peut obtenir ce doublet sur le cliché. On constate alors qu'il est émis dans la région de la vapeur traversée par le faisceau excitateur qui transporte les radiations ayant la même longueur d'onde que lui.

Ce résultat peut suggérer le mécanisme d'excitation suivant : certaines radiations ultraviolettes sont absorbées par les molécules Cu^2Cl^2 de la vapeur, et provoquent l'expulsion d'un atome de cuivre. Cet atome, libre momentanément, est susceptible d'entrer en résonance optique et de donner lieu à l'émission observée du doublet de résonance. Une série d'expériences que nous allons décrire a permis de confirmer ces hypothèses :

1° On peut exciter la résonance du cuivre avec toutes les électrodes, même celles des métaux dits spectroscopiquement purs (Cd , Ag , Zn , Mg). Nous avons pu montrer, en effet, que le cuivre existe à l'état d'impureté dans tous ces métaux en quantité suffisante pour que leur spectre optique comporte les deux raies en question, qui sont d'ailleurs les raies ultimes du cuivre.

2° Le mécanisme envisagé comporte deux actions successives de la lumière sur la vapeur de chlorure cuivreux, la première fournissant des atomes libres de cuivre, la deuxième les excitant. On sait que dans ces conditions, l'intensité de l'émission, qui dépend à la fois de la densité des atomes et de la proportion de ceux-ci qui sont excités, doit varier comme le carré de l'énergie transportée par le faisceau excitateur. Des mesures de photométrie photographique ont bien vérifié cette loi quadratique.

3° Nous avons cherché un métal aussi pauvre en cuivre que possible.

(1) J. TERRIEN, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 565.

L'argent *specpure* Hilger lab. 11058 (proportion de cuivre estimée à $1/10^7$) satisfait le mieux à cette condition. On a photographié le spectre de la fluorescence excitée 1^o par cet argent pur, 2^o par de l'argent vierge ordinaire. Le spectre 2 contient le doublet du cuivre, tandis qu'il a presque disparu du spectre 1.

4^o *Excitation double*. — On envoie dans le tube à fluorescence deux faisceaux se propageant en sens inverse sur le même axe. Le faisceau A transporte la lumière totale de l'étincelle entre électrodes d'argent pur, dont l'image se forme dans la vapeur; son spectre est à peu près exempt de la radiation de résonance du cuivre. Le faisceau B, produit par une étincelle de cuivre en série avec l'étincelle d'argent, vient former dans la même région de la vapeur l'image de la fente de sortie d'un monochromateur; son spectre ne comporte qu'une étroite bande spectrale contenant le doublet du cuivre. On fait alors les expériences suivantes : on laisse pénétrer dans la vapeur : 1^o le faisceau A seul; comme on l'a déjà vu, l'émission du doublet du cuivre est très faible; 2^o les faisceaux A et B simultanément, là où les faisceaux se superposent, l'émission est nettement renforcée; 3^o le faisceau B seul; on n'observe aucune émission, même en prolongeant la durée de la pose.

La comparaison de 3 et 2 montre que la dissociation thermique ne peut être rendue responsable de la présence d'atomes libres de cuivre, ou du moins que la quantité libérée de ce fait est négligeable devant celle qui vient de la dissociation photochimique. La comparaison de 1 et 2 montre qu'aucune des radiations émises par l'argent pur n'est apte à exciter dans la vapeur le doublet du cuivre avec autant d'intensité que le font les raies émises par l'étincelle de cuivre elle-même et isolées par le monochromateur.

On peut donc affirmer que l'émission du doublet du cuivre dans la vapeur de chlorure cuivreux est le résultat d'une excitation en deux étapes : dissociation photochimique de Cu^2Cl^2 donnant des atomes libres de cuivre; et résonance optique de ces atomes.

A la dissociation photochimique de Cu^2Cl^2 doit correspondre une bande d'absorption continue ultraviolette. La lumière totale de l'étincelle de magnésium, dont presque toute l'énergie ultraviolette est concentrée aux environs de 2800 \AA , étant capable de provoquer l'émission du doublet du cuivre, il faut que cette bande d'absorption s'étale vers les grandes longueurs d'onde jusqu'à cette région spectrale. Or nous avons montré ⁽²⁾

(2) J. TERRIEN, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1096.

que le spectre d'absorption ultraviolet de la vapeur de chlorure cuivreux comporte en effet, superposée à la bande continue qui correspond à l'excitation du spectre moléculaire de CuCl , une autre large bande continue qui s'étend, dans les conditions où sont faites les expériences de fluorescence, jusqu'à la région 2800-3000 Å, et même au delà à température plus élevée.

On voit donc que, comme l'étude de l'émission des bandes de CuCl , l'étude de l'émission du doublet du cuivre donne des résultats en accord avec ceux de l'étude de l'absorption ultraviolette, et permettent de donner à ceux-ci une interprétation précise.

EFFET RAMAN. — *Recherches sur les complexes de Werner. Spectre Raman de composés de coordinence quatre et six.* Note de M. JEAN-PAUL MATHIEU, présentée par M. Aimé Cotton.

Nous avons étudié le spectre Raman de composés amminés du platine et du rhodium, parce que ces complexes sont incolores et voisins de l'état parfait. Les composés étaient en solution dans l'eau, à des concentrations comprises entre 12 pour 100 et 20 pour 100. Le spectre Raman excité, soit par la raie 4358 Å du mercure, soit par l'ensemble des raies 4047 Å et 4358 Å, était comparé à celui que donnent des solutions d'ammoniaque ou d'éthylènediamine (*en*), à des concentrations égales à celles qu'elles possèdent dans la solution du complexe.

Complexes carrés. $\text{Cl}_2[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$. L'ion possède les éléments de symétrie du groupe D_{4h} de Schönflies. La théorie ⁽¹⁾ prévoit l'existence de trois raies Raman, dont deux sont dépolarisées. Nous avons pu observer avec certitude une seule raie caractéristique du complexe $\Delta\nu = 505 \text{ cm}^{-1}$, assez intense, et dont le facteur de dépolarisation est petit. Cette raie correspond très probablement à la vibration fondamentale symétrique.

$\text{Cl}_2[\text{Pt}en^2]$. La symétrie de l'ion est V_h . En assimilant chacun des groupes *en* à un oscillateur unique, d'ailleurs anisotrope, on peut s'attendre à trouver une raie Raman du complexe, correspondant à la vibration symétrique. Nous avons, en effet, trouvé une raie forte et polarisée, $\Delta\nu = 525 \text{ cm}^{-1}$; mais il en apparaît une autre, moins intense, $\Delta\nu = 225 \text{ cm}^{-1}$, dont nous ne pouvons préciser l'origine.

Remarquons que l'étude de l'effet Raman ne peut fournir d'arguments

(1) G. PLACZEK, *Handbuch der Radiologie*, Leipzig 1934, 6, p. 278.

qui permettent de choisir entre la structure tétraédrique et la structure carrée des complexes du platine bivalent, car la théorie prévoit dans les deux cas le même nombre de raies, et polarisées de façon analogue.

Complexes octaédriques. $\text{Cl}^3 [\text{Rh} (\text{NH}_3)_6]$. Symétrie O_h . La théorie prévoit trois raies. On trouve une raie assez forte $\Delta\nu = 475 \text{ cm}^{-1}$ (vibration symétrique?), et deux raies faibles $\Delta\nu = 390 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\nu = 560 \text{ cm}^{-1}$. Leur état de polarisation n'a pas été étudié.

$\text{Cl}^4 [\text{Pt} en^3]$. Symétrie D_{3h} . Au lieu des trois raies prévues par la théorie, on en trouve quatre : $\Delta\nu = 250, 430, 550, 960 \text{ cm}^{-1}$. La forte raie 550, polarisée, correspond à la vibration symétrique. La raie polarisée 250 a une origine incertaine. Les résultats sont analogues pour les complexes correspondants du rhodium et de l'iridium.

Dans le spectre de tous les complexes étudiés, que la coordinence soit égale à 4 ou à 6, on trouve certaines raies de l'ammoniaque ($\Delta\nu = 965, 1070$), ou de l'éthylènediamine ($\Delta\nu = 840, 1070, 1450, 2951$), dont la fréquence est parfois légèrement altérée. Par contre, les fortes raies $\Delta\nu = 3365 \text{ cm}^{-1}$ de NH_3 et $\Delta\nu = 3295$ et 3360 cm^{-1} de *en* manquent. Cette absence indique une altération subie par les mouvements de ces molécules du fait de leur entrée dans un complexe. Rappelons, à ce sujet, que Freymann et ses collaborateurs⁽²⁾ ont constaté dans le spectre infrarouge de cobaltamines l'absence d'un harmonique de la fréquence précédente de NH_3 (qu'ils attribuent à une vibration $\text{N}-\text{H}$), et qu'ils ont proposé une interprétation de ce fait expérimental⁽³⁾.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Caractérisation et microdosage des nitrates*. Note de MM. MAURICE LEMOIGNE, PIERRE MONGUILLON et ROBERT DESVEAUX, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Dans le travail que nous poursuivons sur le rôle biochimique possible de l'hydroxylamine, nous avons dû rechercher des traces de nitrates en présence de sels ammoniacaux qui gênent les réactions colorées couramment utilisées.

Nous avons été ainsi amenés à instituer une méthode qui nous semble utilisable en chimie biologique et agricole.

(²) P. JOB, M^{me} M. FREYMANN et R. FREYMANN, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1043.

(³) M^{me} M. FREYMANN et R. FREYMANN, *Journal de Physique*, 7^e série, 7, 1936, p. 506.

Il nous fallait une réaction spécifique, sensible et fidèle, se prêtant à un travail en série et pouvant être effectuée sans concentration préalable des liquides à analyser et sans emploi d'un grand excès d'acide sulfurique ou chlorhydrique concentré. Aucune des diverses techniques actuellement employées, malgré leurs avantages, ne nous donnait satisfaction. La réaction de Griess pour les nitrites présente au contraire les qualités requises. Il était par suite tentant de chercher à ramener le cas des nitrates à celui des nitrites.

C'est ce qu'ont fait L. Hlosway de N. Hlosva en 1889 ⁽¹⁾, Blom en 1928 ⁽²⁾ et Casarès en 1936 ⁽³⁾. Mais les réactions proposées sont purement qualitatives, peu fidèles et donnent des colorations peu intenses et mêmes fugaces dans le cas des deux dernières.

Nous avons essayé plusieurs réducteurs et reconnu que le zinc, déjà utilisé par les auteurs précédents, offre de grands avantages pratiques et permet d'obtenir une coloration stable si on l'élimine par centrifugation ou filtration avant d'ajouter l'acide sulfanilique et la naphtylamine.

Mais néanmoins la coloration garde une intensité faible et surtout très variable.

En effet la réaction de Griess permet de suivre seulement la formation de l'acide nitreux, formation très irrégulière puisqu'à côté prennent naissance d'autres composés azotés dont les principaux sont l'acide hyponitreux, l'hydroxylamine et l'ammoniaque. Leurs proportions varient très rapidement avec les conditions expérimentales.

On obtiendra évidemment une réaction plus intense et plus régulière si l'on transforme l'acide hyponitreux et l'hydroxylamine produits en acide nitreux. Il est facile d'y arriver en oxydant ces composés par l'iode en solution acétique.

Tout le problème revient alors à déterminer les conditions pour que la quantité totale de l'azote des acides nitreux et hyponitreux et de l'hydroxylamine reste constante. Elles sont moins strictes et par conséquent plus faciles à réaliser que celles qu'il faudrait observer pour régulariser la réduction directe de l'acide nitrique en acide nitreux. Nous avons étudié ces conditions, et les résultats obtenus, qui paraîtront dans un autre recueil, conduisent à la technique suivante :

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 2, 1889, p. 347.

⁽²⁾ *Biochem. Ztsch.*, 194, 1928, p. 392.

⁽³⁾ *Ann. esp. física quim.*, 34, 1936, p. 587.

10^{cm³} de solution à analyser sont ajustés à un pH de 2 à 3,5, additionnés de 1^g de sulfate d'ammonium et d'une quantité d'eau suffisante pour l'amener à 20^{cm³}. On refroidit dans la glace fondante, on ajoute 1^g de zinc et l'on agite. On maintient au froid trois minutes et l'on sépare le zinc. 10^{cm³} du liquide sont mis dans une fiole jaugée de 50^{cm³} et additionnés de 1^{cm³} d'acide sulfanilique et de 1^{cm³} d'iode en solution acétique. Après trois minutes on élimine l'iode par du thiosulfate de sodium sans excès, on ajoute 1^{cm³} de naphtylamine et on complète de suite à 50^{cm³}; les réactifs sont ceux de la réaction de Blom (⁴). On fait la même opération avec des solutions de nitrate de sodium N/10000, N/20000 et N/40000. Après vingt minutes on compare les colorations obtenues à celles des solutions témoins. S'il y a un trop grand écart entre leurs intensités, on recommence la réaction après avoir fait les dilutions nécessaires pour ne comparer que que des intensités presque égales. Avec des solutions contenant 0^{mg}, 14 à 1^{mg}, 4 d'azote nitrique par litre l'approximation est de ± 3 pour 100.

On peut, bien entendu, simplifier la technique pour des recherches qualitatives. En partant de 20^{cm³} on décèle sûrement 0^{mg}, 01 d'azote nitrique par litre.

Naturellement il faut n'utiliser que des produits dont la pureté sera très soigneusement vérifiée par des essais à blanc.

Parmi les nombreux sels essayés, seuls les sels de cuivre et les sels ferreux gênent et doivent être éliminés.

La réaction est spécifique en l'absence d'acide nitreux, d'acide hyponitrique et d'hydroxylamine. Si ces produits existent seulement en faible proportion par rapport au nitrate, on les dosera par les réactions de Griess et de Blom, et on les défalquera du résultat final.

Si au contraire l'acide nitrique n'est qu'à l'état de traces par rapport à ces composés, on les transforme tous en nitrites par l'iode en solution acétique, et l'on détruit l'acide nitreux par l'urée et l'acide chlorhydrique à froid. L'iode en excès ne gêne pas cette destruction et ne doit être éliminé que par l'action du zinc. Les autres réducteurs comme le thiosulfate réagissent sur les nitrates sans donner les composés que nous caractérisons.

Conclusion. — Cette réaction est spécifique, sensible et fidèle; elle se prête au travail en série, et peut être effectuée sans concentration préalable. Elle nous a permis de vérifier l'absence de nitrates dans nos

(⁴) M. LEMOIGNE, P. MONGUILLON et R. DESVEAUX, *Bull. soc. chim. biol.*, 18, 1936, p. 841.

milieux de culture. Elle peut à notre avis, être utile en chimie biologique et agricole; nous l'avons déjà employée pour le dosage des nitrates dans les eaux et le sol.

ANALYSE ÉLECTROLYTIQUE. — *Une nouvelle méthode électroanalytique pour le dosage de l'antimoine.* Note de M. S. Lj. YOVANOVITCH, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Les méthodes électroanalytiques connues pour le dosage de l'antimoine ont certains points faibles, soit qu'elles sont trop compliquées, soit qu'elles donnent des résultats qui ne sont pas suffisamment exacts⁽¹⁾.

Nous avons essayé de trouver une méthode électroanalytique pour le dosage de l'antimoine avec laquelle on pourrait doser non seulement les petites quantités mais aussi les grandes.

Étant donné que l'acide sulfurique est certainement l'électrolyte le plus propice, une telle méthode aurait pu être celle par électrolyse du sulfate d'antimoine en solution dans l'acide sulfurique dilué. Le sulfate d'antimoine dans une telle solution est fort hydrolysé. Bien que dans la bibliographie on ne soutienne pas la nécessité de filtrer les solutions troubles, on les filtre toujours avant l'électrolyse.

Nous avons électrolysé directement des galénites en présence d'une grande quantité de résidu non dissous et nos résultats ont été bons quand même. Nous avons essayé l'électrolyse de solutions de sulfate d'antimoine dans l'acide sulfurique, solutions dans lesquelles une petite quantité seulement d'antimoine était dissoute, la quantité principale étant le précipité d'hydrolyse. L'antimoine déposé de telles solutions avait, à la fin, une structure spongieuse, aussi avons-nous travaillé dans la suite avec une différence de potentiel limitée; nous n'avons pas mesuré le potentiel de la cathode par la méthode potentiométrique, nous avons simplement tâché de limiter la différence de potentiel entre la cathode et l'anode, en supposant

(1) A. CLASSEN et W. REISS, *D. ch. G.*, 14, 1881, p. 1622; A. CLASSEN, *D. Ch. G.*, 17, 1884, p. 2474; A. CLASSEN et R. LUDWIG, *D. ch. G.*, 18, 1885, p. 1104; A. FISCHER, *D. ch. G.*, 36, 1903, p. 2348; HENZ, *Zeit. anorg. Ch.*, 37, 1903, p. 29; FOERSTER et WOLF, *Zeit. El. Ch.*, 13, 1907, p. 205; J. MM. DORMAAR, *Zeit. anorg. Ch.*, 53, 1907, p. 349; H. J. S. SAND, *Zeit. El. Ch.*, 13, 1907, p. 326; O. SCHEEN, *Zeit. El. Ch.*, 14, 1908, p. 257; M. A. LASSIEUR, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 263; EL-P. SCHOCH et D.-J. BROWN, cf. A. ENGELBURG, *Zeit. anal. Ch.*, 62, 1923, p. 257; H. J. S. SAND, *Zeit. El. Ch.*, 15, 1909, p. 238.

qu'il n'y avait pas, au cours de l'électrolyse, de modifications assez grandes pour avoir un effet défavorable sur la qualité de l'antimoine. L'expérience nous a donné raison.

Pour le contrôle de la méthode nous avons employé de l'antimoine le plus pur qui contenait, d'après la Maison Kahlbaum, 99,95 pour 100 d'antimoine, ce qui nous a permis d'opérer indépendamment des autres méthodes analytiques.

On dissout une quantité pesée du métal dans 12^{cm³} d'acide sulfurique concentré contenu dans un gobelet de verre de 200^{cm³}. Par un fort chauffage l'acide sulfurique distille et se condense sur le verre de montre avec lequel le gobelet est couvert. Une quantité plus petite d'acide sulfurique ne peut dissoudre une telle quantité d'antimoine. Quand tout le métal est dissous, on laisse la solution refroidir; le sulfate d'antimoine se prend en masse de beaux cristaux; le verre de montre est lavé avec une nouvelle quantité de 2^{cm³} d'acide sulfurique concentré, on ajoute peu à peu de l'eau en agitant doucement, jusqu'à ce que tout le sulfate d'antimoine ne soit plus dissous. Ceci est très important. On ajoute ensuite de l'eau pour que le volume total soit d'environ 150^{cm³}. L'hydrolyse se produit et le précipité déposé est haut de 2^{cm} environ.

Nous avons électrolysé à la température de 85-90°C. avec les électrodes de A. Fischer en agitant.

Tant qu'il y a du précipité on peut travailler sous la différence de potentiel de 2,4 volts, l'intensité dépassant 3 ampères. Quand le précipité disparaît, on doit diminuer le potentiel à 2,2 volts. Cette phase de l'expérience a une durée de 20 minutes à peu près pour la quantité de 1^g du métal. Soudain le potentiel tend à augmenter et l'on doit attentivement le maintenir pour qu'il ne dépasse pas 2,2 volts, parce que, autrement, on pourrait dépasser la densité maximum du courant et l'on aurait un mauvais dépôt de l'antimoine dû au dégagement de l'hydrogène. Pour peu de temps il faut que le potentiel soit entre 2 et 2,2 volts, et quand l'intensité tombe à 0,4 ampères, il faut continuer l'électrolyse encore 30 minutes sous le potentiel de 2,2 volts pour précipiter complètement l'antimoine. On lave deux fois à l'eau et une fois à l'alcool, en agitant énergiquement. Toute l'électrolyse est terminée en 60 à 75 minutes. Le potentiel n'a pas dépassé 2,2 volts à partir du moment où le précipité a disparu; le dépôt d'antimoine est gris clair, bien adhérent et on peut le laver sans crainte de perte. Quand l'électrolyse est terminée, il ne reste dans la solution aucune trace d'antimoine décelable par l'hydrogène sulfuré.

Le tableau suivant contient les résultats obtenus :

Numéro.	Pesé Sb.	Trouvé Sb.	Différence.	Pour 100.
1.....	g 0,9970	g 0,9970	mg — 0,6	99,94
2.....	0,0008	0,9984	— 2,4	99,76
3.....	0,9994	0,9976	— 1,8	99,82
4.....	1,1854	1,1840	— 1,4	99,88
5.....	1,0043	1,0025	— 1,8	99,82
6.....	1,0016	1,0000	— 1,6	99,84
7.....	1,0000	0,9994	— 0,6	99,94
8.....	1,0016	0,9995	— 2,1	99,79
9.....	1,0030	1,0013	— 1,7	99,83
10.....	1,0007	0,9994	— 1,3	99,87
Moyenne.....				99,85

Tous les détails sur le mode opératoire, les explications théoriques et les données numériques de ce travail paraîtront prochainement ailleurs.

CHIMIE MINÉRALE. — *Dissociation du zircon*. Note ⁽¹⁾ de MM. **HENRI GEORGE** et **ROGER LAMBERT**, présentée par M. Georges Urbain.

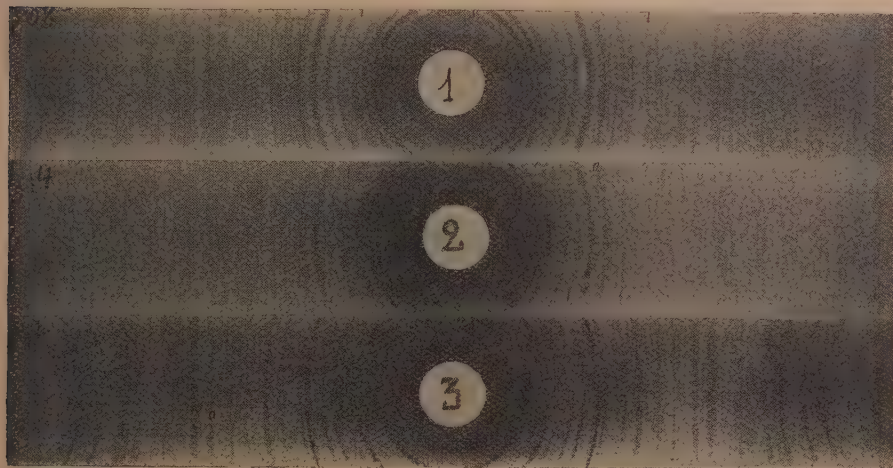
Le silicate de zirconium ou zircon ($\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$), fondu au four électrique et refroidi rapidement, est dissocié entièrement et ne contient plus que les deux phases silice et zircone (ZrO_2); la zircone cristallise dans la silice qui reste à l'état vitreux.

	Composition en poids du zircon	
	naturel.	fondu.
Silice libre.....	3,40	31,95
Silice combinée.....	28,60	0,00
Anhydride titanique.....	1,10	1,16
Sesquioxyde de fer.....	0,08	0,31
Alumine.....	0,37	0,26
Zircone.....	65,30	64,80
Perte au feu.....	0,20	0,00
Non dosés et pertes.....	0,95	1,52

(¹) Séance du 8 février 1937.

Les diagrammes Debye-Scherrer obtenus par diffraction d'un faisceau de rayons X par le zircon fondu et par la zircone sont identiques (voir la figure) ⁽²⁾.

La zircone est sous la forme monoclinique.



1. Zircone monoclinique; 2. Zircon fondu et refroidi rapidement; 3. Zircon naturel (Travaucore).

La dissociation n'est complète qu'à condition de fondre le zircon et de refroidir rapidement.

La calcination du zircon naturel à une température inférieure à sa température de fusion ne provoque qu'une dissociation partielle.

A 1650° par exemple la proportion de silice libérée ne peut dépasser 10 pour 100.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la constitution du caoutchouc minéral.* Note de M. ARMAND MARIE DE FICQUELMONT, présentée par M. Marcel Délépine.

Il existe toute une série de chlorures de phosphonitrile répondant à la formule générale $(\text{PNCl}_2)_x$ et l'on connaît, en particulier, les termes correspondant à $x = 3, 4, 5, 6$ et 7 ⁽¹⁾. Tous ces composés possèdent la

⁽²⁾ L'examen au microscope d'une surface de zircon fondu, polie puis attaquée par l'acide fluorhydrique dilué, met en évidence les cristaux de zircone.

⁽¹⁾ STOKES, *Am. Chem. Journal*, **171**, 1895, p. 275 et **19**, 1897, p. 782.

propriété remarquable de se transformer rapidement vers 350°, en une substance amorphe, insoluble et infusible, dont les propriétés mécaniques sont analogues à celles du caoutchouc et que l'on désigne généralement, pour cette raison, sous le nom de *caoutchouc minéral*. D'après les différents auteurs qui l'ont étudiée ⁽²⁾, cette substance serait un mélange constitué uniquement par des chlorures de phosphonitrile de poids moléculaires très élevés. Dans la présente Note je montrerai, au contraire, que le caoutchouc minéral, tout comme les *gommes* obtenues par Renaud ⁽³⁾ à température plus basse, doit renfermer, à côté de composés hautement polymérisés qui forment une sorte de réseau, des termes inférieurs de la série qui se trouvent emprisonnés dans les mailles de ce réseau. Cette manière de voir permet en effet d'interpréter simplement tous les phénomènes apparents de dépolymérisation du caoutchouc minéral qui ont été signalés jusqu'ici.

Suivant la notation en usage pour les polystyrènes j'engloberai sous le nom de *composés α* tous les chlorures de phosphonitrile solubles et je désignerai par *composés β* les hauts polymères insolubles, pour marquer ainsi la profonde analogie qui existe entre la série organique des polystyrènes et la série minérale des chlorures de phosphonitrile. En particulier, il paraît y avoir une grande similitude entre la structure des composés β de ces deux séries, le caoutchouc minéral présentant, lui aussi, après étirage, un diagramme de fibres aux rayons X ⁽⁴⁾.

1. A la température ordinaire, le caoutchouc minéral perd peu à peu ses propriétés élastiques en même temps que des formes cristallines apparaissent dans sa masse. La partie cristallisée du produit se dissout lentement dans des solvants organiques tels que l'éther, le dioxane ou les carbures benzéniques, et l'on obtient ainsi des solutions qui renferment surtout les chlorures de phosphonitrile trimère et tétramère. On pouvait donc supposer, comme l'ont fait récemment Kurt Meyer, Lotmar et Pankow ⁽⁴⁾, que le caoutchouc minéral se dépolymérise lentement, mais cette interprétation soulève les objections suivantes : tout d'abord le caoutchouc minéral ne cristallise jamais complètement, et la partie qui reste amorphe et insoluble peut être ensuite conservée sans altération

⁽²⁾ STOKES, *loc. cit.*; SCHENCK et RÖMER, *Berichte d. chem. Ges.*, 27, 1924, p. 1343.

⁽³⁾ RENAUD, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2054 et *Ann. de Chim.*, 11^e série, 3, 1935, p. 343.

⁽⁴⁾ KURT MEYER, W. LOTMAR et W. PANKOW, *Helvetica Chemica Acta*, 19, 1936, p. 930.

pendant des années; d'un autre côté, le caoutchouc minéral dans lequel sont apparues des formes cristallines reprend son aspect amorphe et ses propriétés élastiques quand on le chauffe à une température relativement basse (50° à 90°) qui correspond précisément à la température de fusion du mélange des polymères solubles; abandonné de nouveau à la température ordinaire, il ne recristallise encore que partiellement et au bout de quelques semaines. Le caoutchouc minéral se comporte donc comme un mélange dont une partie, d'ailleurs soluble, cristalliserait lentement, tandis que le reste serait réellement insoluble et incristallisable, et il ne paraît y avoir ainsi aucune raison d'admettre une dépolymérisation quelconque des chlorures de phosphonitrile à basse température.

II. Chauffé avec de l'eau, le caoutchouc minéral se transforme en quelques minutes en un produit d'où l'on peut extraire facilement des chlorures de phosphonitrile de poids moléculaires peu élevés. Sachant, d'autre part, que le trimère et le tétramère sont encore à peine attaqués alors que les termes plus élevés sont déjà complètement hydrolysés en acides polymétaphosphimiques, sans d'ailleurs que la substitution des atomes de chlore par des oxhydriles soit accompagnée d'une dépolymérisation, on peut donc penser que les chlorures de phosphonitrile recueillis en décomposant le caoutchouc minéral par l'eau préexistaient déjà dans le produit initial.

III. Quand on chauffe lentement le caoutchouc minéral jusqu'à 500°, il se transforme en un produit noir, également insoluble et infusible, mais qui est dépourvu de toutes propriétés élastiques. Ce produit que j'appellerai γ semble résulter d'une polymérisation générale et complète de tous les constituants du caoutchouc minéral. Si le chauffage a lieu brutalement, il ne reste par contre qu'un résidu γ peu important; la plus grande partie du caoutchouc minéral distille et l'on recueille un mélange de polymères α ; mais ceci ne correspond pas non plus, comme le croyait Stokes, à un phénomène de dépolymérisation; le traitement doit plutôt avoir pour effet de volatiliser la plus grande partie des constituants α du caoutchouc minéral, avant qu'ils aient eu le temps de se transformer en composés β non volatils.

Dans l'état actuel de mes recherches, les composés γ paraissent être ainsi les termes ultimes de la polymérisation des chlorures de phosphonitrile. Au-dessous de 500°, les chlorures de phosphonitrile évoluent progressivement vers des formes de plus en plus hautement polymérisées, et le caoutchouc minéral, mélange mal défini de composés α et β de propriétés

très différentes, ne constitue qu'un stade passager de cette évolution; les polymères γ me semblent donc être les seuls termes stables à basse température, et nous ne devons sans doute la connaissance de tous les autres termes qu'à un hasard heureux qui fait que leurs vitesses de transformation sont relativement lentes dans un intervalle de température particulièrement étendu.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparations et constitutions des 2,5-dicyclohexyl-amino-1,4-quinone-3,6-disulfonate de cyclohexylammonium, 2,5-dicyclohexylamino-1,4-quinone, et de l'acide hydroquinone-2,5-disulfonique.*
Note de M^{lle} YVONNE GARREAU, présentée par M. Georges Urbain.

J'ai signalé qu'un mélange d'hydroquinone et de sulfite d'ammonium, oxydé par l'air en présence d'hydroxyde cuivrique ammoniacal, donnait les α et β -diamino-1,4-quinone-disulfonates d'ammonium ⁽¹⁾ et qu'en remplaçant l'ammoniac par la monométhylamine, j'avais obtenu le diméthylamino-quinone monosulfonate de monométhylammonium ⁽²⁾.

En remplaçant cette fois l'ammoniac par la cyclohexylamine, j'ai pu isoler un dicyclohexylamino-1,4-quinone-disulfonate de cyclohexylammonium, $C^6O^2(NHC^6H^{11})^2(SO^3H, NH.C^6H^{11})^2$.

J'ai obtenu cette même substance en oxydant par un courant d'air une solution d'acide β -hydroquinone-disulfonique et de cyclohexylamine, additionnée de $Cu(OH)^2$ (sans SO^{3-}).

Traité par l'acide chlorhydrique dilué, le dicyclohexylamino-1,4-quinone-disulfonate de cyclohexylammonium perd ses deux groupes sulfonés, à l'état d'ions SO^{3-} , pour donner un α, α -dicyclohexylamino-1,4-quinone.



Cette propriété appartient généralement aux éthers sulfuriques. Il s'agit cependant bien ici d'un dérivé sulfoné, comme le montre le second mode de préparation indiqué ci-dessus.

Constitution de la α, α -dicyclohexylamino-1,4-quinone. — La position

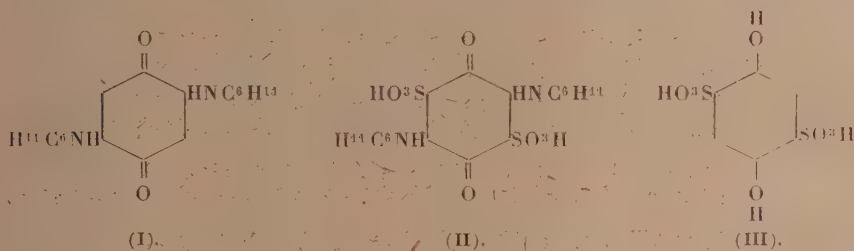
⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim.*, 5^e série, 1, 1934, p. 1563; *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 1515; 202, 1936, p. 1186.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1073.

relative *para* doit être attribuée aux deux groupes $\text{-NH.C}^6\text{H}^{11}$, car la 2,5-dianilino-1,4-quinone, dont la constitution a été établie par R. Nietzki et Friedrich Schmidt (³), traitée par la cyclohexylamine à l'ébullition, donne la α,α -dicyclohexylamino-1,4-quinone.

Ces deux composés possèdent d'ailleurs un aspect et des solubilités analogues; ils peuvent être obtenus respectivement par action de la cyclohexylamine et de l'aniline sur la 1,4-quinone.

Je préciserai donc maintenant : 2,5-dicyclohexylamino-1,4-quinone (I)



Constitution de l'acide β -hydroquinone-disulfonique. — De ces considérations, il résulte que, dans l'acide dicyclohexylamino-1,4-quinone-disulfonique (II), et par conséquent dans l'acide β -hydroquinone-disulfonique (III) duquel il dérive, les groupes SO^3H sont en position relative *para*.

La constitution de cet acide, découvert par Graebe (⁴), n'avait pas été précisée jusqu'ici. Il faut signaler cependant que A. Quilico (⁵) a obtenu, par action de l'acide amido-sulfonique sur l'hydroquinone, un acide hydroquinone-2,5-disulfonique, dont la constitution résulte de sa transformation en 1,2,4,5-tétrachlorobenzène. Les propriétés que l'auteur indique, concernant cet acide, sont insuffisantes pour affirmer son identité avec l'acide β -hydroquinone-disulfonique de Graebe.

2,5-Dicyclohexylamino-1,4-quinone 3,6-disulfonate de cyclohexylammonium $\text{C}^6\text{O}^2(\text{NHC}^6\text{H}^{11})^2(\text{SO}^3\text{H}, \text{C}^6\text{H}^{11}\text{NH}^2)^2$. Cette substance peut être préparée en agitant au contact de l'air pendant plusieurs jours : 1^o Cyclohexylamine 375^g, SO^3 65^g, hydroquinone 25^g, hydroxyde de cuivre 5^g, eau q. s. p. 1^l, 150; 2^o hydroquinone-2,5-disulfonate de cyclo-

(³) *Ber.-d. chem. Ges.*, 22, 1889, p. 1653.

(⁴) *Lieb. Ann. der Ch.*, 146, p. 43.

(⁵) *Gazz. Chim. Ital.*, 57, 1927, p. 793.

hexylammonium 9^s,5, cyclohexylamine 10^s, sulfate de cuivre 1^s, eau q. s. p. 350^{mm}.

Le précipité rouge brique formé est filtré et purifié par cristallisation dans la cyclohexylamine. Les aiguilles microscopiques obtenues sont solubles dans la cyclohexylamine à chaud, insoluble dans l'eau et les solvants usuels.

Analyse. — C % 53,94; H % 7,78; N % 8,32; S % 9,97 (calculé pour C¹⁸H³²O⁸N²S²; C % 54,49; H % 7,93; N % 8,48; S % 9,70).

Ces cristaux se dissolvent à chaud dans une solution de potasse, puis rapidement donnent un précipité jaune de dioxyquinone-disulfonate de potassium; traités à chaud par les acides dilués, ils donnent un précipité rouge clair de 2,5-dicyclohexylamino-1,4-quinone.

2,5-Dicyclohexylamino-1,4-quinone C⁶H²O² (NHC⁶H¹¹)₂. — Ce composé peut être encore obtenu par traitement à l'ébullition à reflux : 1° de 6^s de *p*-quinone par 2^s de cyclohexylamine en solution alcoolique; 2° de 1^s de 2,5-dianilino-1,4-quinone par 25^s de cyclohexylamine (40 heures). La dissolution est alors totale. Après évaporation ou filtration, les résidus sont recristallisés dans l'alcool absolu. On obtient des paillettes rouge-clair $\eta = 2,42$, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool absolu chaud, insolubles dans l'alcool froid, solubles dans l'acide acétique chaud, insolubles dans les acides étendus et les lessives alcalines.

Analyse. — C % 71,61; H % 8,26; N % 9,16 (calculé pour C¹⁸H²⁸O²N, C % 71,47; H % 8,67; N % 9,27).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un mode de représentation des composés organiques.* Note ⁽¹⁾ de M. **ANDRÉ CORNILLOT**, présentée par M. Georges Urbain.

La théorie de la liaison chimique homéopolaire en mécanique ondulatoire consiste essentiellement à réunir les atomes par des paires d'électrons, suivant l'ancienne conception de G.-N. Lewis, lesquels se disposent dans une situation de moindre potentiel de leur action mutuelle. Or on peut dire approximativement que cette position correspond à l'équilibre entre la répulsion mutuelle électrostatique des charges des électrons, et leur

(¹) Séance du 15 février 1937.

attraction électromagnétique due à ce qu'ils possèdent des spins antiparallèles, permettant une combinaison antisymétrique de leurs fonctions propres.

Toutefois, pour les molécules polyatomiques, on ne peut pas décomposer rigoureusement, en général, l'ensemble des influences interatomiques en liaisons de valences pures; ce n'est vrai qu'en première approximation, mais en réalité, cet ensemble forme un bloc où tout est solidaire, et lorsqu'on a établi le schéma d'une structure suivant la notion usuelle de valence, il faut ensuite le corriger pour tenir compte d'un effet du second ordre, qu'on peut appeler la réaction mutuelle des liaisons. Suivant le raisonnement ondulatoire de Fermi, les groupes de fonctions propres déjà associées dans les liaisons se combinent à leur tour de manière à réaliser une structure encore plus stable, où sont soudés, non plus deux atomes, mais 3, 4 ou 6.

Cet effet de condensation des liaisons, avec diminution de potentiel, aboutit à des structures difficiles à représenter avec la symbolique usuelle, et qui sont exactement celles qui ont été invoquées, sous le nom de *mésomères*, pour expliquer les faits de tautomérie ⁽²⁾.

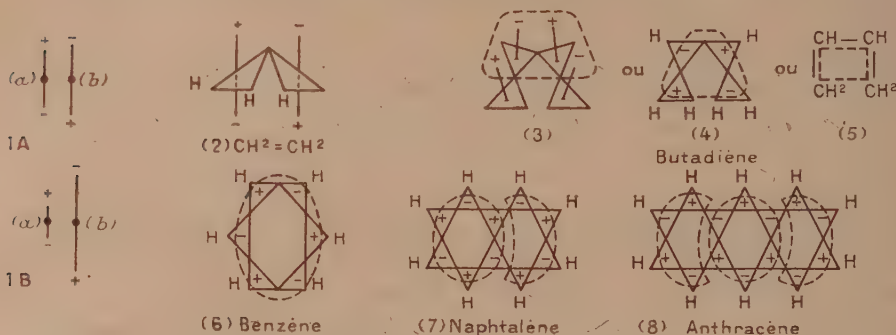
Les résultats remarquables obtenus en chimie organique au moyen de ces calculs (par Pauling notamment) nous ont incité à chercher un mode de représentation permettant aux chimistes l'usage facile de ces résultats généraux : pour cela, nous formulons les composés au moyen de schémas où les électrons sont doués de « moments de combinaison », grâce auxquels ils sont censés exercer entre eux des actions de couplage en direction, d'abord, puis d'attraction ou de répulsion mutuelle, suivant qu'ils sont parallèles ou antiparallèles, à la manière d'aimants ou de dipôles électriques. Mais la signification de ces moments est pour l'instant uniquement chimique, et leur interprétation physique est laissée de côté. Nous les figurerons par des vecteurs, dont les extrémités seront repérées par les signes + et —. Une liaison est donc représentée par les figures 1A (moments équivalents, saturation, liaison *mobile*, parce que indépendante des champs électromagnétiques voisins), ou 1B (moments inégaux, compensation incomplète, non-saturation, moment résiduel sur un des atomes, donc tendance à une structure *plane* et à la formation de blocs de liaison, structures *mésomères*). En outre la grandeur de ces moments doit être

(²) Cf. A. CORNILLON, *Annales de Chimie*, 10^e série, 7, 1927, p. 227; C. K. INGOLD, *Chemical Review*, 15, 1934, p. 225.

censée variable, avec les conditions physiques d'une part, avec la nature de l'atome d'autre part, croissante d'un bout à l'autre d'une période de la classification : très faible pour les alcalins, très forte pour les halogènes. Cette grandeur du moment de combinaison d'un électron rend compte à la fois de la *capacité affinitaire* et de l'*électronégativité*.

Voici, très sommairement énumérées, quelques applications de cette représentation :

a. Les liaisons carbone-halogène laissent toujours un moment résiduel



Les courbes en traits interrompus désignent les structures mésomères.

sur l'halogène, qui tend à amorcer une liaison avec un autre atome (hydrogène, ou autre halogène, ou autre carbone). Ceci explique les propriétés d'hydrolyse des alcoylhalogènes, les migrations d'halogène, la règle de substitution sur le carbone déjà halogéné, les curieuses propriétés du chloroforme, etc.

b. Les liaisons simples carbone-oxygène présentent le même phénomène, moins accentué.

c. Les liaisons doubles constituent généralement des états où deux atomes sont réunis par une liaison simple, mais possèdent chacun un électron isolé, ce qui abaisse leur valence d'une unité (d'où la représentation *triangulaire* du carbone par Slater et Pauling). Affectant à cet électron un moment libre, ou couplé *parallèlement* avec celui du noyau, nous concevons qu'il exerce sur le voisinage l'effet *infectant* des doubles liaisons : ceci explique parfaitement leur conjugaison (formation d'un bloc mésomère) les réactions de diènes, la tautomérie cétoénolique, etc. (fig. 3, 4, 5, 6).

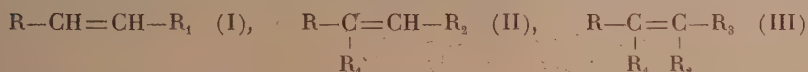
d. La réunion par 6, 10, ou 14 de ces carbones pourvus d'électrons isolés, dont les moments ont des sens alternés, donne pour les carbures

aromatiques des schémas où toutes les liaisons sont à la fois simples et non saturées, mais aussi, en réalité, condensées en blocs (*fig.* 7, 8, 9). Les radicaux substituants sont toujours couplés au maximum avec les carbones des cycles, et les règles usuelles de l'orientation des substitutions s'interprètent simplement avec cette convention.

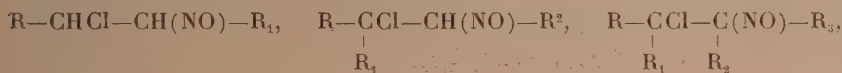
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation de nitroschlorures à partir d'hydrocarbures éthyléniques de C⁶ à C¹¹.* Note (1) de M. MARCEL TUOT, présentée par M. Marcel Delépine.

La présente Note a pour objet l'étude de la fixation du *chlorure de nitrosyle* sur la double liaison éthylénique d'hydrocarbures aliphatiques. Cette fixation permettrait, en effet, l'isolement et l'identification des carbures non saturés dans leurs mélanges avec les autres carbures.

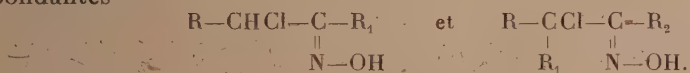
La réaction effectuée sur des hydrocarbures de formules générales



doit conduire théoriquement aux composés



ou, pour les deux premières formules, aux formes isomères par transposition de l'hydrogène disponible, c'est-à-dire aux oximes α -chlorées correspondantes



En premier lieu, nous avons opéré la fixation suivant la technique classique, au moyen du nitrite d'amyle et de l'acide chlorhydrique concentré, d'après l'équation



La réaction a été conduite de la manière suivante : l'hydrocarbure (1/10

(1) Séance du 22 février 1937.

de molécule) additionné d'un excès de nitrite d'amyle (3/20 de molécule) est placé dans un mélange réfrigérant à -15° . Le mélange énergiquement brassé est alors additionné goutte à goutte et très lentement d'une solution d'acide chlorhydrique saturée à 0° . L'addition d'une faible quantité d'acide chlorhydrique dans la liqueur, primitivement jaune clair, produit une coloration brune par mise en liberté de chlorure de nitrosyle, lequel se fixant sur la double liaison conduit à une solution bleu verdâtre. On ajoute ainsi de l'acide chlorhydrique jusqu'à coloration brune persistante indiquant un excès de chlorure de nitrosyle, et de la quantité d'acide chlorhydrique employée, on déduit approximativement la proportion de chlorure de nitrosyle fixée sur la double liaison. Suivant la constitution de l'hydrocarbure en expérience, il peut précipiter un dérivé cristallisé, en quantité plus ou moins abondante; dans certains cas, la réaction se termine par une prise en masse, alors que dans d'autres essais un commencement de cristallisation demande plusieurs jours.

Bien que cette manière d'opérer soit rapide, elle a l'inconvénient de laisser, après essorage, un liquide souillé de produits organiques peu solubles (alcool amylique, nitrite d'amyle) et nous lui avons préféré le procédé suivant.

Le chlorure de nitrosyle est encore formé au sein même de l'hydrocarbure par action de l'anhydride azoteux sur le chlorure de thionyle suivant l'équation



Dans un ballon à trois tubulures, refroidi par un mélange réfrigérant à -5° et muni d'un tube plongeant, d'un agitateur et d'un réfrigérant, on place l'hydrocarbure auquel on ajoute un excès de chlorure de thionyle (1/15^e de molécule par 1/10^e de molécule d'hydrocarbure), puis on fait arriver bulle à bulle très lentement l'anhydride azoteux jusqu'à coloration brune en suivant la réaction comme précédemment. La pesée de la liqueur bleue débarrassée des cristaux par essorage et des produits minéraux par lavages, indique dans certains cas une fixation de chlorure de nitrosyle à peu près quantitative. Extraite à l'éther, elle laisse déposer à nouveau des cristaux après évaporation du solvant dans le vide. Enfin, un essai de réduction conduit à un produit soluble en milieu acide. La solution bleue aurait donc une composition voisine de celle des cristaux.

Dans le cas de carbures donnant facilement des combinaisons cristallisées on peut employer le mode de formation rapide suivant : l'hydrocar-

bure refroidi par de la glace est additionné de chlorure de thionyle, puis traité lentement par de l'acide nitrique au 1/3. La réaction s'exprime alors par l'équation



à laquelle se superpose la réaction d'hydrolyse



La réaction (2) devenant prépondérante au bout d'un certain temps, elle limite le rendement à 30 pour 100 environ.

Des essais effectués il résulte que les hydrocarbures des formes (II) et (III) fixent aisément le chlorure de nitrosyle avec production facultative de dérivés solides, alors que ceux de la forme (I) réagissent difficilement. Quant à la cristallisation spontanée, elle peut être liée à la vitesse de transposition de l'hydrogène disponible, les oximes α -chlorées cristallisant alors plus facilement que les nitrosochlorures isomères. Des travaux en cours ont pour objet l'essai de dosage de la fonction oxime, et la réduction des deux formes (cristaux, solution), afin de lever l'indétermination posée par l'hypothèse précédente.

Hydrocarbures étudiés : méthyl-2-pentène-3; méthyl-3-pentène-2; heptène-3; méthyl-2-hexène-2; éthyl-3-pentène-2; octène-3; méthyl-2-heptène-2; diméthyl-2.4-hexène-4; diméthyl-2.5-hexène-2; nonène-2; diméthyl-2.5-heptène-4; triméthyl-2.3.5-hexène-2; triméthyl-2.4.7-octène-4.

Combinaisons cristallisées
obtenues.

C ⁶ H ¹² NOCl,	P. F. = 66° (avec le méthyl-3-pentène-2);
C ⁷ H ¹⁴ NOCl,	P. F. = 67° (avec le méthyl-2-hexène-2);
C ⁷ H ¹⁴ NOCl,	P. F. = 86° (avec l'éthyl-3-pentène-2);
C ⁸ H ¹⁶ NOCl,	P. F. = 123° (avec le diméthyl-2.5-hexène-2);
C ⁹ H ¹⁸ NOCl,	P. F. = 113° (avec le diméthyl-2.5-heptène-4);
C ⁹ H ¹⁸ NOCl,	P. F. = 158° (avec le triméthyl-2.3.5-hexène-2);
C ¹⁴ H ²² NOCl,	P. F. = 109° (avec le triméthyl-2.4.7-octène-4).

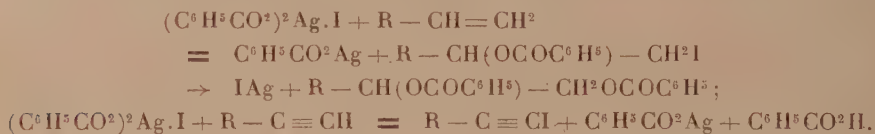
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les propriétés iodantes du complexe iodo-argento-benzoïque*. Note de MM. CHARLES PRÉVOST et JOSEPH WIEMANN, présentée par M. Robert Lespieau.

L'un de nous (1) a montré que l'iode agit sur le benzoate d'argent en suspension dans le benzène selon l'équation



Le dernier des corps formés peut être extrait du mélange hétérogène obtenu, mais, comme il en est le seul constituant actif, une telle séparation est sans intérêt, et c'est sur ce mélange que sont étudiées les propriétés du complexe $(\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2)^2\text{Ag}.\text{I}$.

Les plus importantes, parmi celles décrites jusqu'ici, sont l'addition sur la double liaison éthylénique, et l'iodation des acétyléniques vrais

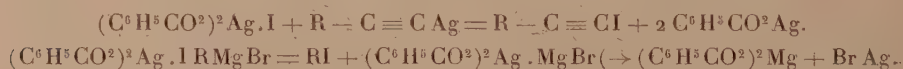


L'existence même du complexe, le sens de la fixation de $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2$, et de I, sur les doubles liaisons asymétriques, la substitution de I à H dans les acétyléniques vrais montrent que l'iode y joue un rôle nettement métallique. Aussi (Me étant un métal univalent), les doubles décompositions telles que



semblaient peu probables.

Nous avons vérifié que les dérivés métalliques les plus accessibles, argento-acétyléniques et organo-magnésiens, agissent d'une tout autre manière; on a en effet, avec d'excellents rendements, les réactions

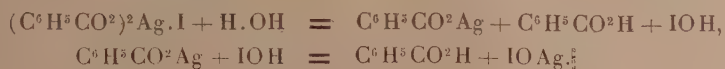


Ces réactions confirment le caractère nettement métallique de l'iode du complexe. Il semble en être encore de même de l'action des corps possédant

(1) CHARLES PRÉVOST, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1129; 197, 1933, p. 1661; 200, 1935, p. 942.

des atomes d'hydrogène mobiles. Les alcools, les phénols, les amines non tertiaires, détruisent le complexe à froid; mais les résultats ne sont pas simples en général.

Dans l'action du phénol, il est possible de mettre en évidence la formation de traces de triiodophénol, et l'action de l'eau s'explique ainsi

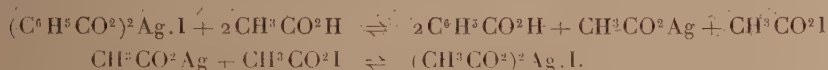


En effet, en opérant sur le complexe isolé, on obtient, après élimination de l'acide benzoïque, un corps jaunâtre qui est IOAg, ou $1/3(\text{IO}^3\text{Ag} + 2\text{IAg})$.

Les acides organiques agissent nettement sur le complexe. Après addition d'un excès d'acide acétique, celui-ci conserve sa réactivité vis-à-vis d'un éthylénique $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}^2$; mais les produits formés sont multiples. En plus de l'acide benzoïque, on peut caractériser parmi ceux-ci :

1° un éther biacétique, souillé d'un composé iodé qui est sans doute un éther mixte acétique et iodhydrique; 2° un éther mixte acétique et benzoïque, souillé lui aussi d'un éther benzoïque et iodhydrique; 3° un éther bibenzoïque exempt d'iode.

Il y a donc superposition des réactions du complexe iodo-argento-benzoïque, et de celles du complexe iodo-argento-acétique, et tout se passe comme s'il existait un équilibre entre ces complexes, et les acides acétique et benzoïque, équilibre qui s'interprète par les réactions intermédiaires



Seuls donc, parmi les produits primaires de remplacement d'un H mobile, ou d'un métal par I, sont stables des dérivés de carbures tels que RI où $\text{R}-\text{C}\equiv\text{Cl}$. Au contraire, les dérivées ROI provenant de l'iodation de molécules ROH ne peuvent se stabiliser que par transposition (c'est sans doute le cas pour le phénol), par salification (c'est peut-être le cas pour IOH formé dans l'action de l'eau), soit par formation de complexes de l'argent bivalent (cas de l'acide acétique).

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure cristalline de la laurionite.*

Note de M. STANISLAS GOLDSZTAUB.

La laurionite, dont la formule est PbOHCl , cristallise dans le système orthorhombique. J'ai mesuré par la méthode du cristal tournant les paramètres cristallins absolus

$$a = 7,1, \quad b = 9,7, \quad c = 4,05 \text{ \AA}.$$

La densité de la laurionite, déterminée par de Schulten (¹) est 6,241. La maille élémentaire doit donc contenir 4 molécules PbOHCl .

La disparition systématique des taches sur les diagrammes de cristal tournant, obtenus avec la radiation K_α du cuivre, donne le groupe de symétrie $V_h^{16} \text{Pnam}$.

La détermination de la structure présente dans le cas étudié des difficultés particulières : les atomes de plomb prennent une part prépondérante dans la diffraction des rayons X, masquant l'effet des autres atomes. L'absorption des rayons X par les composés de plomb étant particulièrement élevée, l'intensité des faisceaux diffractés dépend de la forme extérieure du cristal. La petitesse et la rareté des cristaux de la laurionite ne permettent pas de les tailler comme il le serait nécessaire. Aussi me suis-je servi des intensités des taches de diffraction uniquement pour fixer la position des atomes de plomb.

J'ai constaté le meilleur accord entre les résultats calculés et observés pour les valeurs suivantes des coordonnées

$$(\text{Pb}) \quad x = 0,21, \quad y = 0,1, \quad z = \frac{1}{4}.$$

Les atomes de plomb une fois placés, il ne reste que peu de possibilités pour les emplacements des atomes de chlore, qui sont très volumineux. La position qui correspond le mieux à la condition que la distance des centres des atomes Pb et Cl soit voisine de la somme de leurs rayons, est la suivante :

$$(\text{Cl}) \quad x = 0,63, \quad y = 0,08, \quad z = \frac{1}{4}.$$

L'arrangement des atomes Pb et Cl ainsi trouvé présente une très grande

(¹) DE SCHULTEN, *Bull. Soc. Min.*, 20, 1897, p. 186.

analogie avec celui qu'ont donné Nieuwenkamp et Bijvoet ⁽²⁾ d'une part, Bannister ⁽³⁾ d'autre part, pour la matlockite PbFCl quadratique dont les paramètres $a = 4,09$ et $c = 7,2$ sont respectivement égaux aux paramètres $c = 4,05$ et $a = 7,1$ de la laurionite.

Les ions F^- et OH^- , de rayons sensiblement égaux, jouent souvent le même rôle dans les structures, il est donc très probable que dans la laurionite les ions OH occupent une position voisine de celle des ions F dans la matlockite, ce qui conduit à leur attribuer les coordonnées suivantes :

$$(\text{OH}) \quad x = 0, \quad y = -0,155, \quad z = \frac{1}{4}.$$

La structure proposée rend compte du groupe de symétrie, des intensités des principales interférences; elle tient compte de l'identité de deux de ses paramètres avec ceux de la matlockite; elle peut être rapprochée de la structure de PbCl_2 qui est au point de vue chimique et cristallographique assez voisin de PbOHCl ; elle respecte enfin les rayons atomiques des différents atomes.

PÉTROGRAPHIE SÉDIMENTAIRE. — *La constitution granulométrique des sédiments sableux et les grandes lignes de leur évolution dans les différents milieux géologiques.* Note ⁽¹⁾ de M. **ANDRÉ RIVIÈRE**, présentée par M. Lucien Cayeux.

L'étude granulométrique de nombreux échantillons de provenances diverses, par la technique exposée dans une Note précédente ⁽²⁾, a fourni des résultats d'ordre général que je présente ici schématiquement.

Sables fluviaux. — Les sables fluviaux provenant des parties hautes des vallées et n'ayant pas subi un transport prolongé présentent une répartition régulière de leurs grains, mise en évidence par une courbe de forme arrondie et sans maxima accentués (*fig. 1*).

Le début de l'action sélective du courant peut se traduire sur les graphiques par la suppression d'une partie de l'aire de la courbe : la figure 2

⁽²⁾ NIEUWENKAMP et BIJVOET, *Zts. Krist.*, 81, 1932, p. 469.

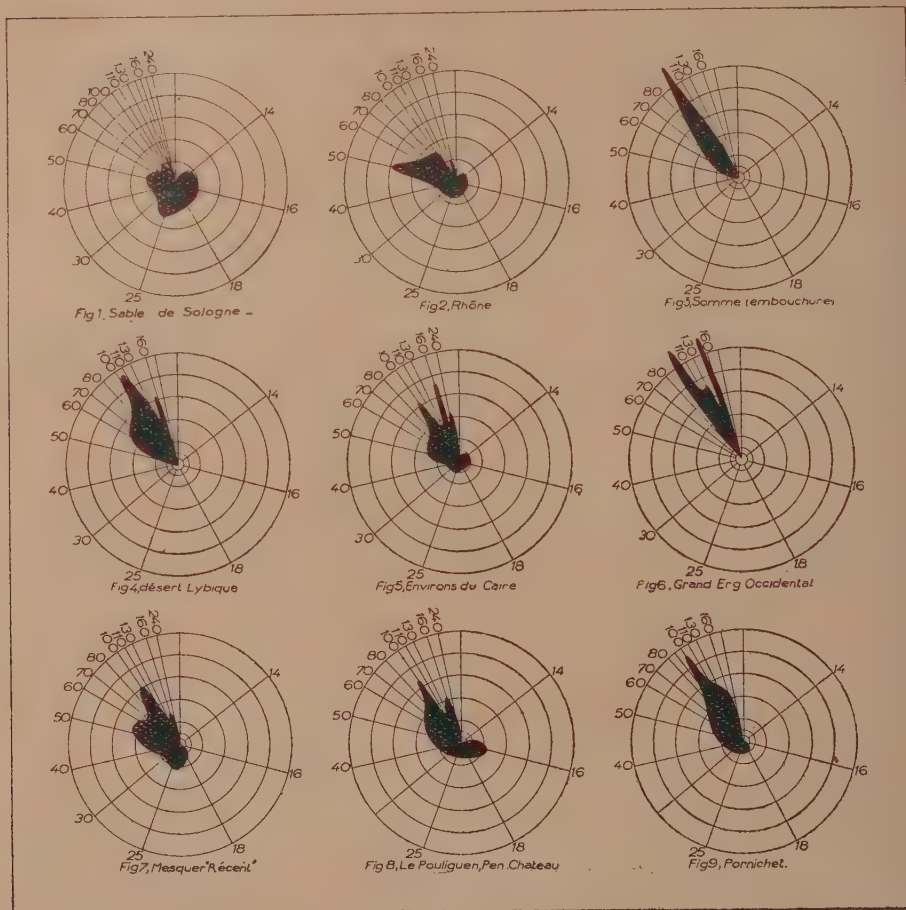
⁽³⁾ BANNISTER, *Miner. Mag.*, 23, 1934, p. 587.

⁽¹⁾ Séance du 22 février 1937.

⁽²⁾ ANDRÉ RIVIÈRE, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 441.

révèle un entraînement différentiel des parties les plus fines du sédiment.

Dans les régions plus basses des vallées, la puissance du transport diminue, le maximum principal des courbes se déplace vers les *fins* et,



simultanément, les actions sélectives devenant prédominantes, les rayons vecteurs limites se rapprochent. La courbe tend à prendre une forme de croissant caractéristique (*fig. 3*) et le degré de perfection avec lequel cette forme est atteinte mesure le degré d'évolution du sédiment. On notera que le maximum marqué par la pointe du croissant correspond à une grosseur sensiblement constante (tamis 100 ou 110). C'est peut-être une dimension

limite au-dessous de laquelle la suspension dans les courants tend à persister presque indéfiniment.

Sables continentaux et désertiques. — Les sables étudiés (coll. Cayeux) proviennent tous des régions sahariennes (sensu lato). La plupart des graphiques sont caractérisés par la prédominance de deux maxima (*fig. 4* et *5*). Le premier est celui d'un ancien stock fluviatile qui constitue la majeure partie de ces sédiments et imprime à presque toutes les courbes une allure reconnaissable. L'apparition de concavités au voisinage du maximum semble s'interpréter par une *mobilisation* des parties les plus fines de l'ancien sédiment sous les influences éoliennes, mobilisation susceptible d'entraîner, suivant les circonstances locales, un enrichissement ou, au contraire, un appauvrissement en *fins*. Le second maximum correspond à des grains beaucoup plus petits (tamis 150 ou 160), se prêtant à un transport particulièrement actif par les vents, sans avoir tendance à rester indéfiniment en suspension comme les poussières.

La réalité de cette interprétation semble confirmée par la remarquable constitution de certains sables d'ergs, que l'on peut considérer comme des formations éoliennes pures, et dans lesquels rien ne persiste de l'ancien stock, que la partie fine, réellement mobilisable à distance sous l'influence des vents (tamis 100), et à laquelle s'ajoute le *très fin* du second maximum habituel (*fig. 6*).

Sables marins. — Les sables littoraux présentent une grande complexité en raison de la variété de leurs éléments (locaux ou transportés) ainsi que par la multiplicité des actions hydrodynamiques subies (vagues et courants), celles-ci pouvant agir suivant les temps et les lieux aussi bien par apport que par ablation. Il en résulte souvent des graphiques complexes et à plusieurs maxima (*fig. 7* et *8*), permettant parfois de reconnaître les composants et les actions subies (apports locaux, courants, ablation différentielle, etc.). Lorsque les actions sélectives deviennent prédominantes, les courbes se simplifient et tendent soit vers une forme en croissant rappelant les types fluviatiles (action des courants), soit vers des formes à un seul maximum accentué (*fig. 9*) mais ne présentant pas la dissymétrie des précédents. Les sédiments néritiques moins littoraux fournissent des courbes analogues mais révélant un triage plus poussé avec disparition presque complète des éléments arrêtés par les tamis 40 ou 50, tandis que la proportion des *très fins* (tamis 150 et 160) augmente notablement.

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de roches éruptives acadiennes et post-acadiennes au sud du Djebel Ougnat (sud marocain)*. Note de M. L. CLARIOND et M^{lle} YVONNE GUBLER.

L'un de nous ⁽¹⁾ a signalé, au sud-ouest du Tafilalet, l'existence de rhyolites géorgiennes reposant sur le vieux socle cristallin de l'ossature du Dj. Sagho et du Dj. Ougnat. Au-dessus de ces rhyolites débutent les premiers sédiments datés.

Des études géologiques plus précises dans le Primaire ont permis de situer des intrusions plus jeunes, particulièrement nombreuses entre l'Acadien et le Dinantien. Une coupe d'ensemble, à travers ces sédiments à peine plissés, montre à divers échelons de la série, des sills interstratifiés dans des grès ou des schistes. Ils procèdent dans l'ensemble d'un faciès basaltique (tantôt extrusions de laves et dépôts de matériaux incohérents, tantôt intrusions filoniennes).

Entre le Dj. Ougnat au Nord et le Dj. Signit au Sud on observe de bas en haut la succession suivante :

- 1° Massif rhyolitique de la base du Géorgien ;
- 2° Géorgien gréseux ;
- 3° Schistes à Paradoxides (base de l'Acadien) ;
- 4° Quartzites à Ellipsocephalus ;
- 5° Schistes verts à Calymènes de la base de l'Ordovicien.

(Les termes 4 et 5 étant répétés trois fois de part et d'autre de deux grands accidents longitudinaux).

Les manifestations éruptives post-géorgiennes débutent dans les schistes à Paradoxides et s'amplifient dans les termes supérieurs jusqu'à la base des schistes verts ordoviciens. Les roches éruptives interstratifiées dans l'Acadien schisteux sont particulièrement abondantes au Tizi Timentkal, malheureusement les échantillons sont si profondément altérés qu'ils ne permettent aucune détermination précise. On ne reconnaît de la roche primitive que sa forme microlitique pyrogène appartenant vraisemblablement aux basaltes. Au-dessus, dans les grès acadiens du Dj. Abd el Faroud et de Caïd Arami, viennent des dolérites à augite et des roches filoniennes apparentées aux minettes, localement très riches en apatite.

Dans les couches supérieures de l'Acadien (base du Djebel Signit) les

(1) L. CLARIOND, *Association pour l'étude géologique de la Méditerranée occidentale*, 5, n° 12, 1^{re} Partie, 1935, p. 4.

venues éruptives se font de plus en plus serrées. Ce sont d'abord des tufs basaltiques plus ou moins scoriacés qui aboutissent, à la base des schistes ordoviciens, à un véritable complexe de matériaux incohérents qui prend localement l'aspect d'un conglomérat. Cette formation s'étend sur 2^{km} dans le sens du méridien et atteint 4^{km} de largeur.

C'est un amoncellement de tufs et de lapilli accompagnant des épanchements basaltiques dont les produits scoriacés devaient être limités au voisinage d'un volcan. Ces basaltes sont pour la plupart albitisés (spilite) et l'olivine y est transformée en iddingsite. La présence de matériaux incohérents (rhyolites, quartz filoniens, quartzites fins micacés précambriens) peut s'expliquer par des phénomènes explosifs ayant accompagné l'extrusion des laves.

Mais, alors que les sills reconnus plus bas, et interstratifiés à la base de l'Acadien, pouvaient se suivre loin alentour dans ces dépôts, nous assistons ici à un phénomène local qui ne saurait s'expliquer par la seule mise en place d'un sill ou d'un filon. La présence dans ces tufs d'éléments pyroclastiques oblige à envisager l'existence d'un appareil éruptif peu éloigné dont l'activité devait se manifester dans des conditions nettement définies.

L'étude de ces matériaux de projection montre en effet deux points essentiels. Tout d'abord les laves et les tufs qui les accompagnaient ont dû se répandre sur le fond de la mer, car nous avons pu constater que certains tufs se sont *sédimentés* sur un fond calcaire où vivaient alors des *Crinoïdes* et des *Orthis*.

En plus, et c'est là le trait le plus frappant de cette formation, elle renferme de véritables galets arrondis constitués de basalte, de scories, ou par des fragments de rhyolites arrachés à l'appareil du volcan; quant au ciment il est formé par une poussière de basalte ou par un dépôt calcaire clastique, sédiment meuble dans lequel se sont épanchés les basaltes.

On est ainsi amené à envisager l'existence au Dj. Signit d'un volcan sous-marin ou tout au moins d'un appareil situé sur le littoral immédiat et dont les produits auraient coulé ou auraient été projetés dans les sédiments détritiques en formation. M. A. Lacroix, qui a bien voulu examiner quelques-unes de nos préparations, estime qu'il est impossible de préciser davantage. Il reste acquis qu'il s'agit bien de tufs sous-marins *pro parte* remaniés. L'existence momentanée d'un volcan sous-marin aussitôt démantelé aurait l'avantage d'expliquer la formation de ces galets au voisinage de l'appareil volcanique, mais il est permis d'envisager également l'hypothèse de courants ayant entraîné à quelque distance de là des galets qui se seraient amoncelés localement. Cette manière de voir correspond en gros à ce que

M. Patte ⁽²⁾ a observé lors de l'apparition de l'Île des Cendres sur la côte orientale du Sud de l'Annam. Ses observations ont montré que lors de la disparition du centre éruptif, des fragments de l'appareil, ou des produits pyroclastiques, ont été entraînés et recueillis jusqu'à plus de 20^{km}.

Des arguments géologiques démontrent en outre qu'on ne saurait retenir l'hypothèse d'un conglomérat de transgression. En aucun point, en Afrique du Nord, l'Ordovicien n'est transgressif sur les rhyolites ou sur le Précambrien comme on pourrait le penser d'après la nature du « conglomérat » du Djebel Signit; par ailleurs, la série paléozoïque sédimentaire post-géorgienne se reproduit identique à elle-même du Tafilalet à l'Atlantique.

L'activité volcanique s'est maintenue de l'Ordovicien au Dinantien. On en connaît dans le Dévonien inférieur de l'Hamar Laghdad, dans le Dévonien moyen du Dj. Amelal et dans le Carbonifère des régions de Taouz et du Maider. Les manifestations éruptives semblent y être liées à la mise en place des masses de roches grenues que nous rattachons à des norites.

L'étude des matériaux n'est pas encore suffisamment avancée pour en dégager les caractères de parenté. Il semble pourtant que les dolérites et les norites du Maider et de Taouz proviennent de la différenciation d'un même magma.

MÉTÉOROLOGIE. — *Relation entre les variations de l'intensité du rayonnement solaire ultraviolet, mesurée au niveau du sol, et la pollution de la basse atmosphère.* Note ⁽¹⁾ de M. **LÉVI HERMAN** et M^{lle} **FANNY BERNSTEIN**, présentée par M. Charles Fabry.

Le rapport des intensités de deux bandes spectrales, situées vers 3200 et 5000 Å et isolées dans le rayonnement solaire à l'aide de filtres appropriés, présente des oscillations qui ont été attribuées par Pettit ⁽²⁾ à des variations de l'émission solaire. Ces oscillations sont évidemment influencées par l'ozone atmosphérique, dont l'absorption modifie plus ou moins l'intensité de la bande ultraviolette; elles ont été d'ailleurs attribuées également aux variations de la transmission sélective de l'atmosphère ⁽³⁾.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 335.

⁽¹⁾ Séance du 15 février 1937.

⁽²⁾ E. PETTIT, *Astrophysical Journal*, 75, 1932, p. 785.

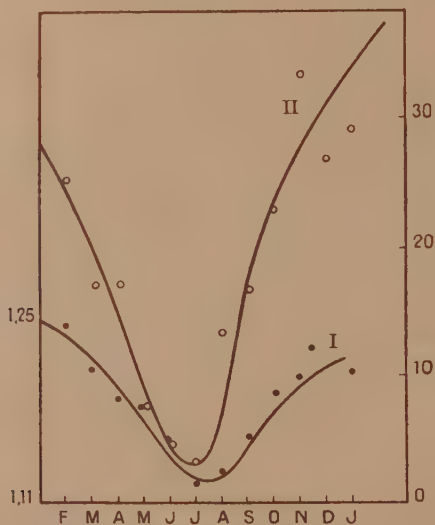
⁽³⁾ C. E. DAVIS et I. L. MAC CARTHY, *Monthly Weather Review*, 60, 1932, p. 237; W. E. BERNHEIMER, *IV^e Rapport de la Commission relative aux Relations entre les phénomènes solaires et terrestres*, Firenze, 1936, p. 71.

Afin d'examiner à cet égard le rôle de la pollution de l'atmosphère inférieure, nous avons utilisé les données recueillies en un poste d'observation installé à l'Institut de Physique générale de l'Université de Lyon, au voisinage du centre de la ville. La quantité de poussières contenue dans l'air, au voisinage du sol, était mesurée à l'aide de l'appareil à filtration du M. Owens (¹). L'intensité du rayonnement diffusé par le ciel, au Nord et à 45° du zénith, était mesurée au moyen d'un dispositif comportant deux cellules photoélectriques à couche d'arrêt. Ces cellules, convenablement diaphragmées et protégées, se trouvaient connectées alternativement, grâce à un dispositif automatique approprié, avec un milliampèremètre enregistreur du type *bicourbe* permettant de mesurer, toutes les 30 secondes, les intensités des deux courants produits. L'une des cellules (à oxyde de cuivre, modèle *Photox Westinghouse*), dont la courbe de sensibilité spectrale est voisine de celle de l'œil, débitait un courant sensiblement proportionnel au flux lumineux visible. La seconde cellule (au sélénium, modèle *Photronic Weston*) était recouverte d'un filtre absorbant pratiquement tout le rayonnement visible (verre Corning n° 986, épaisseur : 5^{mm}) et ne laissant passer que le proche ultraviolet au voisinage de 3600 Å, région dans laquelle l'absorption par l'ozone ne joue aucun rôle. Le rayonnement infrarouge tombant sur les cellules ne donnait naissance qu'à un courant négligeable. Les comparaisons ont porté d'une part sur les moyennes mensuelles du rapport : intensité visible/intensité ultraviolette, calculé pour chaque heure de la journée et, d'autre part, sur les moyennes des quantités correspondantes de poussières, exprimées en milligrammes par mètre cube.

RÉSULTATS. — 1° *Variations journalières*. — Les courbes moyennes journalières établies pour chaque mois (1935-1936), montrent que les variations du rapport visible/ultraviolet suivent une marche très différente de celle de la pollution de la basse atmosphère. Par exemple, les courbes de mai 1936 indiquent, entre 9^h et 17^h, 1° un accroissement lent et assez régulier du rapport visible/ultraviolet, 2° une diminution rapide des poussières, de 9 à 13^h, suivie d'un minimum très aplati s'étendant de 13 à 17^h. La forte pollution mesurée au début de la matinée résulte très vraisemblablement de la stagnation des poussières au niveau du sol. Dans le milieu de la journée, des courants ascendants transportent les poussières dans les couches élevées. On s'explique ainsi les variations en sens inverse indiquées par les courbes des deux appareils enregistreurs.

(¹) R. HERMAN-MONTAGNE et L. HERMAN, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 501.

2° *Variations annuelles.* — La relation observée d'après les moyennes mensuelles (courbes journalières considérées précédemment) doit se retrouver dans les variations annuelles. La courbe I du diagramme ci-contre représente la variation annuelle de l'ultraviolet solaire, au voisinage de 3200 \AA (²). La courbe II a été construite à partir des indications de



I, variation de l'ultraviolet solaire, période annuelle; II, variations des poussières au ras du sol, — période annuelle.

l'appareil Owens; les valeurs correspondant à chaque mois ont été obtenues en évaluant l'aire des courbes moyennes journalières, relatives aux poussières et fumées au niveau du sol. La comparaison des deux courbes montre clairement que la loi de variation annuelle est à peu près la même dans les deux cas.

Il semble donc résulter de ce qui précède que les variations d'intensité du rayonnement solaire ultraviolet doivent être attribuées en grande partie, en dehors de la région extrême où l'absorption de l'ozone prédomine, aux poussières et fumées qui s'accumulent surtout pendant les mois d'été, dans les couches élevées de l'atmosphère. Ces poussières peuvent d'ailleurs être transportées à grande distance des villes industrielles et, même en des stations isolées, elles peuvent, surtout pour de grandes distances zénithales, jouer un rôle très important dans l'affaiblissement du rayonnement ultraviolet.

BOTANIQUE. — *Les cellules à tanin dans la moelle de sureau (Sambucus nigra)*. Note de M. JOSEF SZULETA, présentée par M. Marin Molliard.

Dans son dernier travail (1935) E. Küster, en parlant de cellules tanni-



Fig. 1. — Grossissement environ 750 fois.

fères de la moelle de *Sambucus*, a émis la supposition que ces cellules sont polynucléaires.

De notre côté, en nous occupant de l'évolution des mêmes cellules, de la formation des tanins et du comportement du protoplasme et des noyaux, nous avons pu constater que la supposition de Küster est en général juste et qu'en effet les cellules sont polynucléaires (*fig. 1, n*).

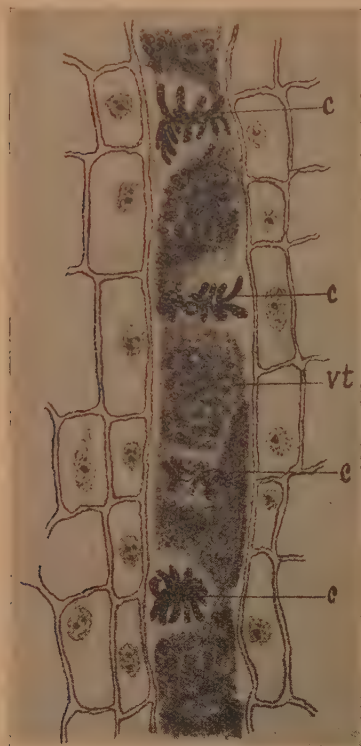


Fig. 2. — Grossissement environ 500 fois.

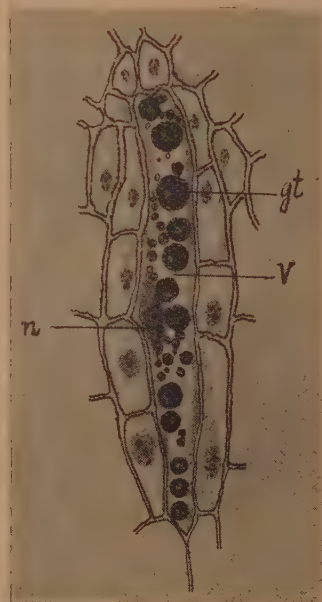


Fig. 3. — Grossissement environ 360 fois.

Nous avons constaté en plus que cette polynucléarité est le résultat de divisions caryocinétiques, consécutives et synchrones (*fig. 2, c*).

D'accord avec les recherches de Guilliermond et de P. Dangeard les tanins naissent chez *Sambucus* dans les vacuoles de très jeunes cellules tannifères sous forme de petits globules colloïdaux, doués de mouvements browniens. Ces globules se fusionnent plus tard en formant un coagulum.

Dans les cellules un peu plus vieilles la quantité des tanins est beaucoup plus grande. De pareilles cellules, fixées et colorées d'après la méthode de

Regaud renferment, dans leurs vacuoles (*fig. 3, v.*), de nombreux précipités sous forme de granules et de globules d'un brun jaunâtre (*fig. 3, gt.*); à côté de ces vacuoles repose un noyau allongé, muni habituellement de plusieurs nucléoles (*fig. 3, n.*).

Dans les cellules fortement allongées, dans lesquelles les divisions se font, comme nous venons de dire plus haut, d'une façon synchrone, les vacuoles, bourrées de précipitations (*fig. 2, vt.*), partagent la cytoplasme en territoires, renfermant chacun un noyau aux mêmes stades de division (*fig. 2, c.*).

Dans les canaux, d'une période encore plus avancée, les vacuoles apparaissent souvent sous forme de cylindres (*fig. 1, cl.*) serrés et tordus, remplis de tanins, dans les plis desquels reposent les noyaux allongés, manifestant des marques de dégénérescence (*fig. 1, n.*).

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'évolution du chondriome et du système vacuolaire dans les carpophores et en particulier dans les basides d'Agaricus campestris.* Note de M. ANDRÉ SARAZIN, présentée par M. Alexandre Guilliermond.

Le chondriome dans les carpophores des Basidiomycètes a été mis en évidence la première fois par Guilliermond (1913), puis étudié en passant par Beauverie dans *Agaricus campestris*. Il nous a paru intéressant de rechercher l'évolution du chondriome dans le carpophore, spécialement dans la baside du Champignon de Couche (*Agaricus campestris*) facilement cultivable. Nous avons aussi suivi l'évolution des vacuoles dans les basides, ce qui n'avait jamais été fait. Nous avons déjà signalé dans *Agaricus campestris* l'existence d'une zone de croissance au niveau des lamelles hyméniales entre le chapeau et le pied. En suivant le développement des filaments de cette zone vers le bas du pied ou l'extérieur du chapeau, on constate une évolution particulière du chondriome. Dans la région de croissance, celui-ci se présente exclusivement sous forme de mitochondries granuleuses, de courts bâtonnets et de rares petites vésicules (*fig. 1*). Plus bas, ces éléments s'allongent tous en chondriocontes portant souvent en un point quelconque une ou plusieurs vésicules (*fig. 2*). A la base du pied, les chondriocontes sont très allongés, flexueux, parfois ramifiés, les vésicules énormes (*fig. 3*). Il en est de même vers les parties périphériques du chapeau. A tous les stades du développement du carpophore, l'évolution du chondriome pré-

sente les mêmes phénomènes, sauf dans les carpophores arrivés à maturité où, la zone de croissance ayant cessé toute activité, le chondriome a partout l'aspect de la figure 3. Dans la région hyméniale (l'hymenium étant encore indifférencié), on ne trouve que de longs chondriocontes, quelques mitochondries et de rares vésicules. Dans la baside en voie de différenciation, les chondriocontes s'allongent; les vésicules disparaissent presque com-



plètement; puis, les chondriocontes se fragmentent en bâtonnets ou en mitochondries pour se rassembler à la partie supérieure de la baside (*fig. B*); une grande partie de ces éléments émigre dans les basidiospores pour y demeurer dans cet état (*fig. C*). Dans les jeunes filaments issus de la germination des basidiospores, le chondriome reste à l'état de grains et de courts bâtonnets (*fig. D*), mais dans un mycélium plus âgé, il ne renferme plus que de longs chondriocontes et très peu de vésicules (*fig. E*).

Une particularité très intéressante de l'évolution de ce chondriome est donc sa production à certains stades de très nombreuses vésicules semblables à celles déterminées dans les chondriocontes (amyloplast) des

épidermes et des racines des Phanérogames par la présence de grains d'amidon. Ces vésicules déjà signalées par Guilliermond, puis Beauverie ne semblent pas provenir d'une altération des chondriosomes : elles se retrouvent avec tous les fixateurs mitochondriaux et seulement à des stades déterminés. Elles paraîtraient résulter d'une activité élaboratrice particulière des chondriosomes dont il nous est impossible de préciser la nature. Elles n'ont pas de relation avec le glycogène qui prend naissance directement dans le cytoplasme sans l'intermédiaire du chondriome comme l'ont montré Guilliermond pour les Champignons, R. Noël et Parat pour les cellules animales.

L'évolution des vacuoles (*fig. A*) a été suivie dans les basides par des colorations vitales au rouge neutre. Au début, ces basides indifférenciées possèdent de nombreuses vacuoles arrondies riches en métachromatine. Plus tard, on n'y distingue plus que deux ou trois grosses vacuoles. Dans les basides plus âgées, on constate une fragmentation de ces vacuoles en de nombreuses et petites inclusions. Il est facile en observant des coupes fixées de s'assurer que cette transformation correspond au moment de la caryogamie et se prolonge durant les deux mitoses successives jusqu'à la formation des basidiospores. Les basidiospores en voie de croissance montrent de minuscules vacuoles. Il est difficile de savoir si elles proviennent d'une émigration des petites vacuoles de la baside ou d'une néoformation ; l'absence de toute vacuole dans les stérigmates nous ferait plutôt incliner vers la seconde hypothèse. Dès l'épaississement de leur membrane, les basidiospores se détachent et dans la baside ayant cessé toute activité, les petites vacuoles se fusionnent en grosses vacuoles, puis les basides meurent. Pendant cette évolution les paraphyses augmentent de taille tout en conservant deux ou trois grosses vacuoles.

CRYPTOGAMIE. — *Étude de quelques gonidies lichéniques isolées en culture pure.* Note de M^{me} JEANNE WERNER et M. ROGER-GUY WERNER, présentée par M. Alexandre Guilliermond.

Il pouvait paraître intéressant de tenter, au Maroc, l'étude des algues inférieures, en particulier de celles entrant dans la constitution des Lichens, en s'inspirant des méthodes de l'école de Genève. Des cultures pures ont été réalisées dans ce sens. Elles ont, initialement, porté sur le *Cystococcus* du

Xanthoria parietina (L.) Beltr., déjà étudié en Europe par Letellier ⁽¹⁾, Warén ⁽²⁾, Werner ⁽³⁾, sur le *Cystococcus* du *Lecanora allophana* (Ach.) Röhl. et sur l'algue hyméniale de l'*Endocarpon pallidum* (Fr.) Ach., non encore extraites, jusqu'alors, de ces Lichens. Les milieux, sur lesquels ces algues ont été cultivées, sont les mêmes qu'en Europe : le Knop + 2 pour 100 glucose, le Knop dilué au 1/3 + 2 pour 100 glucose, tous deux additionnés soit d'asparagine, soit de peptone, soit de nitrate d'ammonium comme sources d'azote, enfin le Malt glucosé.

1. La gonidie issue du *Xanthoria parietina* récolté à Chella, près de Rabat est un *Cystococcus* formant des colonies à marges non aplanies, surélevées, foliacées, squameuses et granuleuses, d'aspect humide; la teinte varie généralement du vert foncé au vert clair : sur Knop 1/3 vert foncé, sur même milieu additionné d'Asparagine vert clair. Les cellules ont, en moyenne, de 12-20 μ . Elles forment fréquemment des macro- et des micro-sporanges, et, sur milieu Knop additionné d'Asparagine, des zoospores, lorsqu'elles ont été conservées dans le frigidaire.

Les colonies cultivées par l'un de nous ⁽⁴⁾ en France ont les bords aplatis contre le substratum, sur lequel elles rampent, le centre débordé et recouvre les bords, leur apparence est sèche. Les cellules ont la même taille. Les différences d'aspect des colonies sont bien d'accord avec la théorie suisse (O. Jaag) de la spécificité des gonidies selon les localités ⁽⁴⁾ et nous incitent à considérer le *Cystococcus* marocain du *Xanthoria parietina* comme une sous-espèce nouvelle.

2. La gonidie du *Lecanora allophana* récolté à Chella près Rabat est un *Cystococcus* formant des colonies sans marge; leur surface est plate ou légèrement bosselée, leur aspect humide, un peu granuleux, leur couleur varie, suivant les milieux : sur Knop (dilué et non dilué) vert foncé franc, sur nitrate d'ammonium et sur peptone vert jaune foncé, sur Knop additionné d'asparagine vert noirâtre, sur milieu maltosé vert jaune clair. L'algue examinée au microscope est en division active, forme des macro et des micro-sporanges, et, sur le milieu renfermant de l'asparagine, des zoospores après séjour dans le frigidaire.

(¹) A. LETELLIER, *Étude de quelques gonidies de Lichens* (Thèse, n° 613, Genève 1917, 45 p., 1 pl., fig. texte).

(²) H. WARÉN, *Finsk. Vetensk. Soc.*, 1918-1919. 61, H. 2, Afd. A, n° 14, 79 p. 9 pl.

(³) R. G. WERNER, *Recherches biologiques et expérimentales sur les Ascomycètes de Lichens* (Thèse Paris, 1927, Mulhouse, 80 p., 8 pl., fig. texte).

(⁴) O. JAAG, *Recherches expérimentales sur les gonidies des Lichens appartenant aux genres Parmelia et Cladonia* (Thèse n° 804, Genève, 1929, 128 p., 6 pl., fig. texte).

Les cultures gonidiales de Warén ⁽²⁾ sur le *Lecanora subfusca* Ach., dont l'*allophana* est souvent considéré comme une variété par les systématiciens, diffèrent des nôtres par une marge lisse, aplatie et un centre élevé.

3. En cultivant le champignon de l'*Endocarpon pallidum* récolté à Rabat (station malheureusement disparue) à partir des spores nous avons, en même temps, obtenu la projection de son algue hyméniale. Isolée en culture pure elle constitue des colonies étalées, visqueuses, luisantes, leurs teintes varient suivant les milieux : sur Malt, vert jaune, sur Knop (dilué et non dilué), couleur pomme verte, sur Knop additionné d'Asparagine, vert foncé avec plages vert noirâtres, sur Knop additionné de peptone vert jaune, sur Knop additionné de nitrate d'ammonium, vert foncé noirâtre d'aspect cérébriforme, sur gélatine vert jaune sale à marge vert foncé. La gélatine n'est pas liquéfiée. Au microscope on voit les cellules se divisant activement en deux ; elles rentrent, donc, dans le genre *Hyalococcus* de Warén ⁽²⁾ ou *Pleurococcus* suivant Chodat ⁽³⁾ et constituent une espèce nouvelle : *Pleurococcus hymenialis* J. Werner.

Ces algues ont été cultivées sans l'aide du micromanipulateur qui nous faisait défaut. Depuis lors, nous avons pu isoler avec cet appareil, mis à notre disposition par l'Institut Scientifique Chérifien, des gonidies de *Diploschistes scruposus* Norm., *Psora testacea* (Ach.) Hffm., *Toninia cinereovirens* (Th. Fr.) Mass., *Acarospora hilaris* (Duf.) Hue, *Ochrolechia parella* (L.) Mass., *Parmelia tinctoria* Mah. et Gil., *Ramalina subgeniculata* Nyl., *Ramalina Usnea* (L.) Howe, *Caloplaca carphinea* (Fr.) Jatta. Chacune de ces gonidies, selon qu'elle provienne d'un Lichen des régions tempérées, méditerranéenne ou tropicale, se comporte différemment en culture pure ; elles donneront, ultérieurement, matière à un travail d'ensemble.

ENTOMOLOGIE. — *De l'action externe des arsenicaux sur les insectes.*

Note ⁽¹⁾ de M. PIERRE LEPESME, présentée par M. Paul Marchal.

L'emploi des arsenicaux dans la lutte contre les ennemis des cultures repose exclusivement, de nos jours, sur l'action de ces sels par ingestion.

⁽²⁾ R. CHODAT, *Comptes rendus*, 191 1930, p. 469-471.

⁽¹⁾ Séance du 22 février 1937.

Pourtant, depuis quelques années, un certain nombre d'auteurs ont signalé que les dérivés de l'arsenic étaient également susceptibles de tuer les insectes par simple contact.

Dès 1923 ⁽²⁾ Mally, en Afrique du sud, affirmait qu'il suffisait de saupoudrer des sauterelles avec de l'arsénite de soude pulvérisé pour amener leur mort en quelques heures. Des expériences de laboratoire et de plein champ furent effectuées au cours des années suivantes en Russie, pour étudier cette action externe de l'arsenic ⁽³⁾. Enfin les récents essais de poudrage par avion contre des bandes d'Acridiens en plein vol, en Rhodésie, ont donné des résultats fort encourageants ⁽⁴⁾.

Nos recherches sur le Criquet pélerin (*Schistocerca gregaria* Forsk.) nous ont confirmé le pouvoir toxique de contact de certains sels d'arsenic, tout particulièrement de l'arsénite de soude. Deux facteurs jouent un rôle essentiel : le degré de finesse de la poudre employée et l'état hygrométrique de l'atmosphère : une forte humidité accélère considérablement la vitesse d'action du poison, même pour les sels très peu solubles.

Avec l'arsénite de soude, la mort survient en 24 heures avec 20° hygrométriques ; en moins de 12 heures avec 60° ; en quelques heures avec 100°. Un Criquet, dont l'abdomen est plongé dans une solution à 1 pour 100, meurt en 10 à 15 minutes. Ce sel présente malheureusement une tendance à s'agglomérer, rendant les poudrages difficiles. Avec l'arsénite disodique et le Vert de Paris, la mort survient en 2 à 4 jours en atmosphère sèche, en 36 heures en atmosphère humide. L'arsénite de cuivre, les arsénates de fer, de magnésium, de calcium et de cobalt, l'anhydride arsénieux et les fluosilicates de sodium et de baryum sont nettement moins toxiques.

Nous avons cherché à préciser le mécanisme de cette action externe. A l'exception de O'Kane et Glover ⁽⁵⁾ tous les auteurs qui ont étudié la question ont conclu que les arsenicaux n'étaient pas susceptibles de traverser le tégument chitinisé des insectes. King et Rutledge ⁽⁶⁾ pensent que l'arsenic agit par les voies respiratoires, ce qui n'est pas impossible, car nous avons trouvé des particules de poison dans les trachées de *Schistocerca* poudrés pendant le vol, mais ces particules furent toujours localisées dans

⁽²⁾ MALLY, *Journal of Department of Agriculture*, Pretoria, mars 1923.

⁽³⁾ GRANOWSKY, *Journ. of Econ. Ent.*, 5, octobre 1926, p. 791-795; SVIRIDENKO, *Izv. Severo Kavkaz, Kraev. Sta, Zashch. Rast.*, n° 1, 1926, p. 81-99; ZAKHAROV, *Bull. N. Caucas. Pl. Prot. Sta.*, n° 3, 1927, p. 197-203; PARFENTIEV, *Défense des Plantes*, n° 2, V, p. 161-168, Leningrad, juillet 1928.

⁽⁴⁾ H. H. KING, *Proceedings Third Intern. Locust Conf.*, Londres, 1934.

⁽⁵⁾ O'KANE et GLOVER, *Techn. Bull. N. H. Agric. Exp. Sta.*, n° 63, 1935.

⁽⁶⁾ KING et RUTLEDGE, *Bull. Ent. Res.*, 23, mars 1932, p. 65.

les gros troncs trachéens, au voisinage des stigmates. Comme, d'autre part, nous n'en avons jamais trouvé à la suite de poudrage de Criquets au repos, et que la mort survint aussi rapidement dans ce dernier cas, il est certain que les arsenicaux peuvent pénétrer par une autre voie. Le fait qu'il suffit de poudrer l'extrémité des antennes de Criquets avec un sel d'arsenic (en employant un dispositif qui élimine tout risque d'ingestion du poison) pour amener leur mort en 4 à 5 jours, nous conduisit à penser que l'arsenic agissait sur les terminaisons nerveuses sensorielles, mais nous n'avons jamais observé de lésions des cellules nerveuses comme on peut le faire en employant les Pyréthrine.

De toute façon, comme O'Kane et Glover pour la Blatte américaine, nous avons pu mettre en évidence la pénétration directe des arsenicaux à travers la chitine en confinant ces sels dans une petite cellule de cire fixée contre le tégument en différents endroits du corps des *Schistocerca* : si la mort survient très lentement lorsque le sel est en contact avec le metanotum ou toute autre partie fortement chitinisée (10 à 11 jours en atmosphère humide), l'action est beaucoup plus rapide si la cellule de cire est fixée à cheval sur la membrane intersegmentaire séparant deux sternites (3 à 5 jours en atmosphère sèche). La vitesse de pénétration dépend certainement de l'épaisseur de la chitine.

Par ailleurs, nous avons étudié la marche de l'intoxication sur les éléments du sang, à l'aide de frottis de sang fixés à l'alcool méthylique et colorés au Giemsa. L'action de l'arsenic sur le sang est alors particulièrement nette. Les globules du sang offrent rapidement un aspect caractéristique : vacuolisation intense du cytoplasme, disparition du contour des cellules, désintégration des amas de chromatine, division du noyau.

En résumé, il est indéniable que les arsenicaux sont susceptibles d'amener, par simple contact, la mort d'insectes tels que les Criquets. Si l'emploi de ces composés en poudrage, par avion, ne peut être envisagé dans nos pays par suite des risques d'intoxication pour l'homme et les animaux supérieurs, il présente du moins un certain intérêt pour les contrées inhabitées, par exemple en Afrique, contre les essaims de Sauterelles.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Sur le développement post-nymphal des ailes des Lépidoptères.* Note de M. **GABRIEL GUIGNON**, présentée par M. Paul Portier.

Tout Papillon sort de sa chrysalide avec des ailes de taille très réduite, des moignons d'ailes.

Il résulte de nos propres observations et expériences que, contrairement à l'opinion classique, le *développement post-nymphal* de ces ailes ne consiste ni en un *défrèpement*, ni en un *dépliage*, ni en un *déplissage*.

On assiste à un véritable agrandissement photographique de toutes les parties de l'aile, à l'exception des écailles qui ont leur taille définitive à la sortie de la chrysalide, et qui, implantées dans une aile de surface réduite, paraissent de ce fait très chevauchantes.

Le développement post-nymphal de l'aile ne peut se faire *normalement* que si les conditions suivantes sont remplies :

- 1° possibilité pour le Papillon d'agiter ses ailes;
- 2° organes pulsatiles thoraciques intacts;
- 3° possibilité d'une accumulation du sang dans les ailes pendantes;
- 4° possibilité pour l'air d'entrer par les stigmates mésothoraciques.

D'après ce que nous a permis d'établir l'étude de l'aile de l'imago, tant au point de vue de sa structure que de sa physiologie ⁽¹⁾, il nous semble possible d'interpréter comme suit le développement post-nymphal.

A la sortie de la chrysalide, le contact subit de l'air avec les ailes du Papillon suffit sans doute à déterminer une excitation des terminaisons nerveuses alaires, ce qui détermine une contraction des muscles moteurs des ailes, d'où les trémulations que présentent alors celles-ci. Il en résulte *ipso facto* une consommation considérable d'oxygène par l'Insecte, d'où entrée d'air par les stigmates mésothoraciques dans les trachées alaires.

Outre une respiration plus intense, cette trémulation des ailes entraîne une accélération progressive du rythme des organes pulsatiles thoraciques qui lancent en abondance du sang dans les espaces pérित्रachéens intranervulaires, sang qui passe bientôt entre les deux membranes alaires.

Étant donné le jeu progressif de l'organe mésotergal (ou métatergal), la pression du sang va en croissant, ce qui détermine une extension de la

(1) G. GUIGNON, *Recherches en cours*.

membrane alaire chitineuse qui se distend à la façon d'un ballon de baudruche.

Mais, au fur et à mesure qu'elle se distend, la chitine de l'aile subit une dessiccation progressive et son élasticité diminue. Un freinage automatique de ce développement se trouve ainsi réalisé et tout rentre dans le calme. En particulier le rythme des organes pulsatiles thoraciques devient normal. En résumé, la circulation sanguine, alaire, déclenchée puis réglée par les organes pulsatiles thoraciques et la pénétration de l'air dans le système trachéen alaire, à partir des stigmates thoraciques, sont indispensables pour assurer le développement post-nymphal de l'aile des Lépidoptères.

PHARMACOLOGIE. — *Les propriétés fongicides préventives du bleu de méthylène en pathologie animale.* Note de M. RENÉ SALGUES, présentée par M. Charles Achard.

Il y a quelques mois, dans un élevage de Wyandotte blanche, succombaient sans cause apparente un certain nombre de poussins, lot que nous désignerons par la lettre A, ou plutôt les syndromes observés plaidaient en faveur de la banale diarrhée blanche. L'examen bactériologique n'ayant pas confirmé ce diagnostic, la présence de lésions accusées du tractus digestif, lésions siégeant aux voies supérieures de préférence à l'intestin, nous a été révélée par de multiples autopsies. L'assise muco-membraneuse de l'œsophage, surtout du jabot, l'épithélium cavitaire du gésier montraient en abondance, avec des solutions de continuité, des placards grisâtres, adhérant fortement à la paroi. L'estomac glandulaire et la couche coriace du gésier offraient, par endroits, d'importantes ulcérations molles et suintantes mais non hémorragiques. En grattant avec un scalpel la surface de ces croûtes saillantes de la muqueuse du jabot et plaçant ce dépôt sur une lame nous avons pu, au microscope, porter facilement le diagnostic de mycose grâce aux hyphes et spores ovales abondantes sur la préparation et constater qu'elles étaient le fait de champignons levuriformes. Beaucoup de stomatites aviaires, aussi de reptiles, reconnaissant une pathogénie fongique, il devenait nécessaire de cultiver les éléments grossièrement examinés, afin d'en préciser la nature et le comportement, d'étudier les moyens propres à enrayer une affection revêtant un caractère épidémique. Un nouvel examen direct du produit de raclage dans le liquide de Pinoy, un autre encore après coloration au violet de gentiane phéniqué, nous ont permis d'éta-

blir définitivement la qualité de formes des levures du champignon. Après ensemencements sur carotte (colonies blanches) et sur gélose maltosée de Sabouraud (colonies blanchâtres quel que soit l'âge des cultures) nous avons effectivement vérifié, en éclaircissant avec le lactophénol d'Amann, que nous nous trouvions en présence de formes *Monilia* et *Oidium*. Nous avons réensemencé sur les mêmes milieux. Neuf fois sur dix, en gélose Sabouraud, se sont développées des colonies blanches, un peu sèches, ayant l'aspect de calottes bombées, constituées de conidies sphériques avec très peu de formations mycéliennes. Diluées et injectées par voie intraveineuse à des lapins, ceux-ci ont succombé rapidement à une mycose généralisée. L'agent causal, dont l'identité a été définitivement établie après réculture, était *Monilia albicans*. Trois fois sur neuf, ont fait leur apparition des colonies exubérantes, fortement duveteuses, représentées par un mycélium gracile et de nombreuses spores : elles provenaient d'*Oidium lactis*, lequel s'est révélé, après inoculation, non pathogène pour le cobaye et le lapin et très peu pour le canari et le chardonneret, mais générateur de troubles n'entraînant pas la mort chez le poussin et le pintadon. En employant la voie orale chez ceux-ci, nous avons eu un décès sur huit sujets mis en expérience. Nous étions donc en présence d'une stomatite parasitaire ou mycose type muguet.

Deux couvées de sensiblement même époque, logées dans un autre poulailler, n'ayant témoigné d'aucun symptôme, nous avons recherché la cause de cette immunité. Les cultures à *Monilia albicans*, divisées et diluées ont déterminé les mêmes troubles après injection, mais se sont montrées d'une innocuité complète après administration par voie orale : les toxines étaient donc neutralisées dans une quelconque portion du tube digestif. Tous autres facteurs jouant uniformément, nous ne pouvions incriminer que la nourriture. Les deux couvées indemnes recevant, dans leur ration, du petit blé dénaturé par addition de bleu de méthylène, nous avons supprimé cet aliment. Dès qu'il fut remplacé par du riz glacé et de l'orge paumelle et souillés par une émulsion de culture de *Monilia albicans*, les mêmes troubles, responsables de la mort des poussins A, ont fait alors leur apparition. Des sujets neufs, alimentés au blé dénaturé, ayant reçu ultérieurement du son humecté avec un broyat de culture, n'ont présenté aucun trouble. Bien qu'ayant perdu une partie de leur appétit, des coquelets, nourris avec du son et des grains souillés, puis placés au régime du blé méthyléné, n'ont pas été améliorés par ce changement diététique.

Sur soupçon d'origine fortuite, la preuve de la valeur fongicide préventive du bleu de méthylène ayant été faite, il devenait utile d'en étendre si

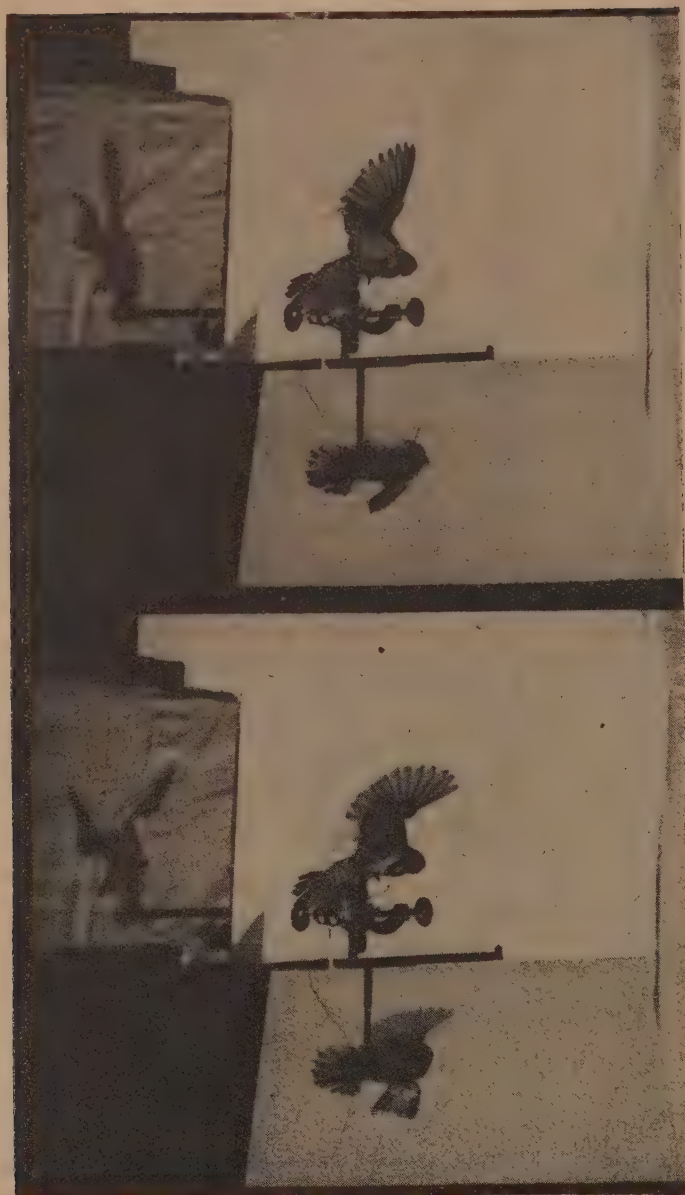
possible les indications. Des poulets de trois semaines étant morts de trichomoniose (flagellose à *Trichomonas gallinarum*), vérifiée par culture en milieu de Wenyon et par examens nécropsiques (plages de nécrose sur le pancréas et le foie fortement congestionné, épanchement péritonéal séro-fibrineux, foyers d'hépatisation pulmonaires, péricardite exsudative), des aliments ont été souillés avec l'eau de lavage de l'intestin et de fragments d'organes réduits en pulpe. Administrés concurremment avec du bleu de méthylène (1^g B. M. pour 100^g de nourriture), ils ont produit une diarrhée passagère, évacuations exclusivement liquides et plus fréquentes pendant une semaine, chez des poulets *n'ayant jamais reçu de blé dénaturé*; tout s'est résumé, par contre, à de très discrets symptômes de troubles gastro-intestinaux, diarrhée légère, avec retour à la normale après 36 heures, chez les poulets consommant régulièrement du son et des grains *au bleu*. Nous avons ainsi confirmé les propriétés fongicides du colorant, démontrant plutôt sommairement, il est vrai, mais d'indiscutable façon, croyons-nous, son défaut d'action curative et aussi, sa moindre action sur les flagellés du tube digestif par rapport à celle énergique qu'il exerce vis-à-vis des blastomycètes.

Une dernière expérience est à mentionner : des sorghos d'importation (*Andropogon sorghum cernuum*), aux caryopses parasités par une ustilaginée (*Cintractia* sp.), ayant provoqué des accidents toxiques chez des moutons, nous avons fait tremper alors, environ deux à trois heures avant l'ingestion, les grains à distribuer, dans une solution de bleu de méthylène à 1 pour 100. En continuant cette préparation jusqu'à épuisement du stock, pour deux spécimens seulement, nous avons vu d'abord l'arrêt des troubles, ensuite la régression des manifestations nerveuses initiales.

MÉCANIQUE ANIMALE. — *Essais de cinématographie d'ailes d'Oiseaux en mouvement dans trois directions perpendiculaires deux à deux*. Note (1) de MM. ANTOINE MAGNAN et HENRY GIRERD.

L'étude cinématographique du coup d'aile d'un Oiseau ou d'un Insecte et surtout l'étude détaillée des positions successives de l'aile pendant le battement présente, si l'on opère avec un film unique, et cela quel que soit le nombre de vues prises par seconde, une grosse difficulté : fixer la situation exacte dans l'espace du plan alaire.

(1) Séance du 22 février 1937.



SCIENCE AND ART IN THE 19TH CENTURY

Marey avait proposé autrefois de résoudre le problème en se servant de trois appareils chronophotographiques dont les axes optiques seraient perpendiculaires deux à deux, *mais sans réaliser le dispositif* ⁽²⁾.

Nous avons pensé que, tout au moins dans le cas d'un volume d'air limité, il était possible d'obtenir sur la même pellicule des images comparables aux trois projections habituelles de la géométrie descriptive ou du dessin de machine et d'avoir ainsi trois vues des ailes d'un Oiseau par exemple sur les trois plans de coordonnées.

Pour avoir cinématographiquement de telles projections nous utilisons deux glaces argentées planes, faisant chacune un angle convenable, d'environ 45°, avec l'axe optique du cinématographe et disposées de telle façon que l'une placée verticalement donne la vue dite *de profil* et que l'autre inclinée sur l'horizontale reproduise la vue dite *en plan*. D'autre part l'objectif dont l'axe optique est horizontal fournit directement, avec les deux images précédentes, la vue dite *de face*.

Les angles de calage des glaces sont fonction de la distance du cinématographe au centre du volume utile. Pour permettre ce réglage, on place au centre de ce volume un cube dont les trois faces doivent donner des images carrées sur le film.

Le réglage n'est rigoureux que pour ce centre; les corrections de perspective sont faibles pour un volume réduit et peuvent être effectuées avec assez de précision lors de la restitution photographique.

Pour cette restitution, il faut en particulier tenir compte du fait que, si l'objectif employé a une grande profondeur de champ, on peut obtenir des images nettes, mais qui ne sont pas à la même échelle que l'image directe. Ceci amène une correction importante qui tient à ce que les images dans les glaces ne sont pas situées à la même distance de l'objectif que l'Oiseau lui-même.

Quoi qu'il en soit, on peut, ou bien procéder à la restitution complète point par point, ou encore en première approximation effectuer trois agrandissements à des échelles convenables des images plus petites que la vue dite de face, agrandissements assurant une restitution suffisamment correcte pour une première étude.

Le film reproduit ci-contre montre avec une seule échelle d'agrandissement les images simultanées, sur les trois plans de coordonnées, d'un

(2) MAREY, *Le vol des Oiseaux*, Paris 1890, p. 169.

cou-coupé fixé à un support, ces vues étant enregistrées à une cadence de 120 images par seconde.

Telles quelles les trois images obtenues ainsi sur chaque vue du film permettent de déterminer avec une précision beaucoup plus grande qu'antérieurement les mouvements exacts des ailes de l'animal.

Nous avons pu réaliser depuis ce premier essai un semblable dispositif avec cadre-repère pour un volume utile de un mètre cube, ce qui va nous faciliter une même étude sur de petits Oiseaux ou même des Pigeons en vol libre.

BIOPHYSIQUE. — *Gélification du sang intégral*. Note de MM. **WLADISLAS KOPACZEWSKI** et **RENÉ PAILLE**, transmise par M. Arsène d'Arsonval.

Nous avons démontré ⁽¹⁾ que le sang rendu incoagulable ainsi que ses constituants se gélifient sous l'influence des acides et des bases. Afin de mettre en évidence les rapports éventuels entre le phénomène de gélification des protides que nous avons décrit en 1935 ⁽²⁾ et celui de la coagulation du sang, nous avons expérimenté sur du sang total, intégral, n'ayant subi aucune manipulation, sauf celle de répartition dans des tubes à essai et d'une agitation mitigée, ainsi que le contact avec l'air ambiant.

Technique expérimentale. — Pour retarder la coagulation du sang nous avons effectué toutes les opérations dans des vases paraffinés; le prélèvement du sang a été fait à l'aide de trocars paraffinés, de fort calibre. Nous avons fait un très grand nombre d'expériences-témoins, afin de fixer le temps de la coagulation (vases paraffinés, ou non, contenu agité, ou non, tubes bouchés, ou non, etc.). D'une façon générale, la coagulation est environ deux fois plus lente dans les tubes paraffinés : pour le cheval, elle oscille entre 15 et 35 minutes à 20° C. dans des tubes paraffinés, pour ne s'effectuer qu'entre 40 et 95 minutes dans des vases paraffinés. En dehors de ces variations du temps de coagulation d'un animal à l'autre, on ne peut pas éviter certaines irrégularités dues à la rapide sédimentation des globules du sang de cheval; de sorte que chaque série expérimentale a dû être accompagnée de 16 tubes-témoins.

Résultats expérimentaux. — Nous avons choisi pour cette expérimentation avant tout l'acide lactique, qui se trouve normalement dans le sang circulant et qui peut être considéré comme un produit physiologique.

⁽¹⁾ W. KOPACZEWSKI, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 453.

⁽²⁾ W. KOPACZEWSKI, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 418.

Lactogélification du sang intégral de cheval à 37° C.
(moyennes de six séries expérimentales).

Concentrations finales d'acide lactique (pour 100).	Temps de gélification.
60.....	plus de 48 heures
40.....	instantanée
25.....	»
14.....	»
7,5.....	»
4,0.....	»
2,0.....	5 minutes
1,0.....	180 »
0,50.....	20 »
0,250.....	20 »
0,125.....	10 »

Tout comme l'acide lactique, la soude caustique gélifie le sang intégral : ainsi, à la concentration finale de 15 pour 100, la gélification s'obtient en 15 minutes.

De plus, non seulement le sang total, mais aussi ses constituants — plasma et globules — se gélifient par l'acide lactique, ou par la soude caustique; toutefois, dans les mêmes conditions expérimentales, la gélification du plasma est environ deux fois plus lente et celle des globules deux fois plus rapide que celle du sang total.

Conclusions. — L'ensemble de ces faits peut être résumé ainsi :

1° L'acide lactique gélifie le sang total, intégral, le plasma et les globules;

2° Cette gélification est périodique et dépend de la concentration de l'acide :

- a. à doses fortes (60 pour 100) la gélification est très retardée;
- b. à doses moyennes (4 à 40 pour 100) la gélification est instantanée;
- c. des doses faibles (0,5 à 1,0 pour 100) la retardent aussi : dans quelques cas le sang est resté liquide au delà de 7 jours;
- d. des doses infimes (0,125 pour 100) l'accélèrent sensiblement.

Cette dernière constatation est importante : on sait, en effet, que l'acide lactique se trouve normalement dans le sang à la concentration de 0,1 à 0,2 pour 100, au repos, et s'élève à 0,2-0,3 pour 100, et plus, au cours d'un travail musculaire; or, le travail musculaire s'accompagne, à son tour, d'une accélération du rythme cardiaque et d'une dyspnée d'effort.

De plus, l'augmentation du taux d'acide lactique sanguin a été signalée par divers auteurs au cours de certaines cardiopathies (Eppinger, Mauriac et autres). Ne pourrait-on y voir, tout simplement, l'accentuation de la viscosité sanguine grâce à l'acidité accrue, se répercutant sur l'intensité de la propulsion cardiaque? On voit, en effet, que les oscillations, pour ainsi dire physiologiques, de l'acide lactique sanguin peuvent régler la viscosité sanguine et, *eo ipso*, le travail de cœur : lorsque le taux d'acide lactique atteint 0,25 pour 100, la viscosité sanguine augmente; mais, lorsqu'il dépasse 0,6 pour 100, elle s'abaisse. L'acide lactique apparaît donc comme régulateur de la contraction cardiaque.

En comparant la rapidité de la gélification du sang par l'acide lactique à 37°C. et à 20°C., nous avons constaté qu'elle est plus rapide dans le premier cas; c'est une analogie avec le phénomène dit de la coagulation sanguine et avec celui du travail du ferment hypothétique coagulant (thrombase). Mais cette analogie ne s'arrête pas là : des expériences en cours permettent, d'ores et déjà, de dire, que le processus de la coagulation du sang n'est pas autre chose que la transformation des colloïdes plasmatiques hydrophobes d'un état de sol à l'état de gel.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action du courant électrique sur l'hémoglobine en présence de différents électrolytes.* Note (1) de M^{me} **RAYMONDE DUVAL**, présentée par M. Georges Urbain.

L'action du courant électrique sur une solution aqueuse d'hémoglobine et sur diverses solutions ionisées de ce composé, a été étudiée en opérant dans un tube en U muni de robinets (2), ceux-ci étant ouverts pendant la durée de l'expérience et fermés à la fin si l'on veut isoler les corps formés dans les compartiments anodique et cathodique. On peut aussi utiliser un simple tube en U de 2^{cm} de diamètre. Le courant continu est pris sous 110 volts dans le cas de la solution aqueuse d'hémoglobine et sous des tensions moindres dans les autres cas.

1. Avec une solution aqueuse saturée, il apparaît, au bout de deux jours, surtout si le tube est étroit, une liqueur rouge foncé dans la partie inférieure du tube et après trois ou quatre jours, un dépôt noir apparent sur

(1) Séance du 22 février 1937.

(2) CLÉMENT DUVAL, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 2175.

la cathode, dépôt qui a été caractérisé comme fer. Le courant continuant de passer, on observe la décoloration du contenu des branches; enfin, un magma épais et visqueux obstrue la partie inférieure du tube et coupe le courant.

2. Une solution aqueuse de chlorure de potassium à 10 pour 100, saturée d'hémoglobine, se décompose rapidement sous l'action du courant. Du côté anodique, apparaît un précipité brun, vraisemblablement constitué par de l'hématine. Il se transforme progressivement en un composé blanc soluble dans l'ammoniaque et reprécipité par l'acide chlorhydrique. Il a déjà été signalé par Meyer et Vlès⁽³⁾ qui ont observé sa production en faisant agir progressivement du chlore sur l'hémoglobine. La transformation en précipité blanc, dans la branche anodique, est à peu près complète en une demi-heure. L'électrolyse se poursuit alors régulièrement avec des pulsations espacées d'une demi-minute, en moyenne, l'électrolyte oscillant dans le tube; il se produit alors une étincelle entre la cathode et la surface de contact; quelquefois, une gaine lumineuse est visible autour de cette électrode. Du côté cathodique, on observe, au début, une mousse abondante; la liqueur est colorée en rouge pourpre et renferme un précipité de même couleur; cette liqueur exposée à l'air, brunit assez rapidement, ce qui paraît indiquer la présence d'hématine réduite.

3. Une solution aqueuse de bromure de potassium à 10 pour 100, saturée d'hémoglobine, permet l'observation de phénomènes similaires. Du côté anodique, il se forme du brome et un précipité blanc; dans la branche cathodique, la liqueur reste colorée en jaune brun. Ceci permet de penser que l'empoisonnement par le brome serait dû, comme dans le cas du chlore, à la transformation de l'hémoglobine du sang en cette substance blanche.

4. Les solutions aqueuses, saturées d'hémoglobine renfermant de l'iode de potassium, du sulfate de potassium, de l'acétate d'ammonium, ne donnent pas lieu à la formation du précipité blanc, par électrolyse.

Avec l'iode, la liqueur se colore en rouge à l'anode, en même temps qu'il se forme de l'iode libre; à la cathode, il se forme un dépôt noir abondant, soluble dans les acides.

Avec le sulfate, un précipité formé d'abord du côté anodique, se dirige ensuite vers la cathode et le liquide de la branche correspondante reste coloré en rouge brun.

(³) *C. R. Soc. Chim. biol.*, 2, 1920, p. 96.

C. R., 1937, 1^{er} Semestre. (T. 204, N° 9.)

Avec l'acétate, la liqueur se colore en rouge vers la cathode, comme dans le cas du chlorure de potassium.

Avec la soude, il n'y a pas de changement apparent; en présence d'acide citrique, il y a cataphorèse et avec l'ammoniaque, il se produit l'anaphorèse.

5. Des expériences semblables ont été effectuées avec le sang humain (sang hémolysé ou sérum et caillot), mais la coagulation coupe le courant avant l'apparition de phénomènes visibles.

IMMUNOLOGIE. — *Immunisation intracutanée contre l'épithélioma et son mécanisme.* Note de MM. **ALEXANDRE BESREDKA** et **LUDWIK GROSS**, présentée par M. Antonin Gosset.

Des lapins, que l'on vaccine contre l'épithélioma de Brown-Pearce par la voie intracutanée, acquièrent, comme il a été montré précédemment ⁽¹⁾, une immunité contre la réinoculation de cette même tumeur. Cette immunité, que nous sommes en mesure de créer à volonté, est extrêmement solide; de plus, elle permet à l'animal de résister à des inoculations faites en n'importe quel point de l'économie. Aussi en présence d'une telle immunité générale, pouvait-on penser qu'elle reposait sur la présence d'anticorps spécifiques dans le sang.

Nous nous adressâmes, pour nous en assurer, à des lapins hyperimmunisés, c'est-à-dire ayant reçu, après avoir résorbé leur tumeur intracutanée, des doses massives d'émulsion épithéliomateuse par différentes voies. Voici une de ces expériences :

Le 26 novembre, le sérum provenant de lapins hyperimmunisés est injecté, à la dose de 10^{cm³} à 15^{cm³}, sous la peau de trois lapins neufs; trois autres lapins reçoivent chacun sous la peau la même quantité de sérum normal de lapin.

Le 27 novembre, on inocule aux six lapins l'épithélioma dans la peau.

Le 28, 29 et 30 novembre, on renouvelle les injections de sérum aux six lapins, dans les mêmes conditions que le 26 novembre.

Dans les jours qui suivent on voit apparaître des tumeurs intracutanées chez tous les lapins, sans qu'il y ait une différence appréciable entre les uns et les autres.

Il ressort de cette expérience, ainsi que d'autres semblables, que le sérum des lapins hyperimmunisés, bien qu'administré à des doses élevées

⁽¹⁾ *Annales Institut Pasteur*, 56, 1936, p. 126; 57, 1936, p. 343.

(45 à 50^{cm}), est incapable de préserver les animaux neufs contre l'épithélioma; ce sérum ne semble donc pas renfermer d'anticorps préventifs, alors que les animaux fournisseurs de ce sérum sont en possession d'une immunité active des plus prononcées.

Dans une autre série d'expériences, nous eûmes recours au phénomène de parabiose. Rappelons que Morpurgo (²), dans ses recherches sur le sarcome, a mis en état de parabiose deux rats neufs de race différente, dont l'un était réceptif à l'égard de cette tumeur, et l'autre, au contraire, naturellement réfractaire. Cette opération qui a mis, pour ainsi dire, en commun leurs humeurs, n'a pas empêché chacun de ces animaux de conserver sa réceptivité initiale. Dans nos expériences de parabiose, nous nous sommes adressés à des lapins qui, par suite de la vaccination au moyen d'émulsion d'épithélioma, avaient acquis une immunité active spécifique. Il s'agissait de savoir si leur immunité pouvait se transmettre, par l'intermédiaire du sang, à des lapins neufs.

Voici comment nous avons procédé. Des lambeaux de peau, larges de 8^{cm} et longs de 12 à 14^{cm}, étaient excisés chez un lapin hyperimmunisé et chez un lapin neuf; sur toute cette étendue, on cousait ensemble les couches musculaires, après quoi, on réunissait la peau des deux lapins par de nombreux points de suture. Quand la cicatrisation était consolidée, on inoculait à chacun des deux lapins de l'épithélioma dans la peau. Or, malgré l'état de parabiose, chacun de ces lapins réagissait comme s'ils n'avaient pas été réunis : dans la semaine qui suivait l'inoculation, le lapin neuf montrait une tumeur caractéristique, alors que son voisin hyperimmunisé demeurait indemne.

Dans chacune de nos expériences, nous avions soin d'injecter aux lapins hyperimmunisés des bacilles typhiques ou du sérum antidiphthérique : l'apparition des anticorps correspondants dans le sang du lapin neuf, se trouvant en parabiose avec le précédent, nous indiquait l'établissement des échanges entre les deux animaux.

De l'ensemble de ces expériences, il y a lieu de conclure à l'absence d'anticorps dans le sang des lapins hyperimmunisés. Jusqu'à preuve du contraire, nous sommes enclins à penser que l'immunité de ces derniers contre l'épithélioma, qui offre tant d'analogie avec celle observée dans le cas de charbon, s'élabore au sein des cellules lymphatiques et rentre dans la catégorie des immunités que nous désignons sous le nom de locales.

(²) *Frankfurt. Zeitschrift f. Pathol.*, 34, 1926, p. 337.

M. N. D. COSTEANU adresse une Note *Sur la recherche et le dosage de la potasse assimilable dans les sols*.

La séance est levée à 16^h.

E. P.

ERRATA.

(Séance du 15 février 1937.)

Note de M. Jean Delsarte, Sur une généralisation de la formule de Taylor :

Page 469, au second membre de la formule (1), lire

$$\sum_{p=0}^n \varphi_p(j') \delta_x^{(p)} [f(\xi)] + i_{xy} \{ \varphi_n(\eta) \delta_\xi^{(n+1)} [f(\xi)] \},$$

(Séance du 22 février 1937.)

Note de MM. Marc Tiffeneau et Paul Weill, Déshydratation sulfurique du divinylglycol. Transposition du type hydrobenzoïque avec migration du radical vinyle :

Page 590, modifier le sens de la flèche de la formule de droite. *Au lieu de*

lire

